

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Anaëlle GIRARD

**MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUE-INORGANIQUE À BASE DE RÉSINE
ET DE PARTICULES D'OXYDES : APPLICATION DANS LES PANNEAUX
PHOTOVOLTAÏQUES**

Sous la direction de : Thierry TOUPANCE

Soutenue le 6 juin 2014

Membres du jury :

Mme Odile FICHET	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Rapportrice
Mme Laurence ROZES	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Rapportrice
M. Stéphane GRELIER	Professeur, Université de Bordeaux	Président
M. Bertrand BOULIN	Docteur, Directeur industriel de DRT	Examineur
M. Yohann NICOLAS	Maître de Conférences, Université de Bordeaux	Examineur
Mme Mireille GUIMPIER	Ingénieur, Responsable R&D de Solarezo	Invitée
Mme Frédérique HAM PICHAVANT	Ingénieur de recherche, Université de Bordeaux	Invitée
M. Franck RAYMOND	Ingénieur, Responsable R&D Résines de DRT	Invité
M. Thierry TOUPANCE	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) dans le groupe Chimie Moléculaire et Matériaux (C2M) à l'université de Bordeaux et a été financée par deux entreprises, Dérivés Résiniques et Terpéniques (DRT) et Solarezo. Je tiens ainsi à remercier monsieur **Thierry Toupance**, professeur de l'université de Bordeaux, pour m'avoir encadrée tout au long de cette thèse, fait part de ses nombreuses connaissances et fait confiance. Je remercie également monsieur **Bertrand Boulin** et monsieur **Franck Raymond**, directeur industriel et responsable R&D au sein de la DRT, ainsi que madame **Mireille Guimpier**, responsable R&D au sein de Solarezo pour m'avoir suivie et soutenue durant trois ans. Merci à monsieur **Yohann Nicolas**, maître de conférences de l'université de Bordeaux, pour sa « vision extérieure » qui nous a apportés beaucoup. Je vous suis à tous très reconnaissante.

Je tiens à exprimer ma gratitude à madame **Odile Fichet**, professeur de l'université de Cergy-Pontoise, madame **Laurence Rozes**, professeur de l'université de Pierre et Marie Curie, monsieur **Stéphane Grelier**, professeur à l'université de Bordeaux et madame **Frédérique Ham-Pichavant**, ingénieur de recherche de l'université de Bordeaux, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Mes plus sincères remerciements vont également à madame **Odile Babot** (C2M, ISM), pour les nombreuses mesures de thermogravimétrie, de calorimétrie ou de sorption d'azote, merci aussi pour sa présence et son sourire. Merci monsieur **Jean-Michel Lasnier** (CESAMO, ISM) et monsieur **Noël Pinaud** (CESAMO, ISM) d'avoir réalisé mes mesures, pas toujours évidentes, en RMN du solide, merci pour leur disponibilité. Je remercie une nouvelle fois madame **Frédérique Ham-Pichavant** pour son aide précieuse sur les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau et monsieur **Stéphane Grelier** pour avoir accepté ma présence au sein de son groupe (LCPO). Mes remerciements vont aussi à monsieur **Lionel Hirsch** et monsieur **Sylvain Chambon** pour m'avoir permise de faire de nombreuses mesures (AFM, profilométrie, stabilité UV,...) dans leur groupe (IMS). Merci madame **Christine Labrugère** (PLACAMAT) pour les analyses XPS et madame **Elisabeth Sellier** (PLACAMAT) pour les images de MET et MEB. Je remercie également monsieur **Dario Bassani** (NEO, ISM) pour les mesures d'indice de réfraction.

J'adresse mes remerciements à tous les permanents du groupe C2M, **Céline, Marc, Marie, Bernard, Karine, Luc, Anne, Svitlana, Laurent** et **Hervé**. Merci également pour la très bonne ambiance entre les doctorants ou post-doctorants actuels, **Matthieu**, (avec deux « t ») merci pour ces trois années ensemble, **Guillaume**, tu vas beaucoup me manquer GuiGui, **Amandine**, ma énième sœur, **Marie France**, j'adore ton franc-parler ne change pas, **Ekaterina, Elise, Olena**, les anciens, **Hakim, Liuba, Ludmila, Julien, Christophe, Tamez** et

Samuel et les petits stagiaires **Morgan, Angélique** et **Sylvain** (dit Sylvanus). Je n'oublie pas les jeunes du groupe CyVi, **Baptiste, Dieuwertje** et **Maria**.

Et enfin, je remercie toutes les personnes de mon entourage qui m'ont soutenue, ma famille et mes amis, **Florent, Papa, Maman, Laurie-Anne, Lucille, Margaux, Manu, Margaux (bis), Uyxing, Thérèse, Anne-Sophie, Anthony, Damien,**...

Merci mille fois !!!

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : La conversion photovoltaïque - Etat de l'art sur les panneaux solaires.....	7
I.1. Contexte énergétique actuel	9
I.1.1. Contexte énergétique :.....	9
I.1.2. Avancées dans la conversion photovoltaïque	11
I.1.2.a. Bref historique	11
I.1.2.b. Panneaux de première génération	12
I.1.2.c. Panneaux de deuxième génération	13
I.1.2.d. Panneaux de troisième génération.....	14
I.1.2.e. Avancées et rendements records actuels	14
I.2. Constitution des panneaux photovoltaïques au silicium	16
I.2.1. Face arrière du panneau.....	16
I.2.2. Cellules solaires.....	17
I.2.2.a. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	17
I.2.2.b. Intégration des cellules photovoltaïques au système.....	18
I.2.3. Encapsulant.....	19
I.2.4. Cadre/verre	20
I.3. Encapsulant à base du copolymère EVA	20
I.3.1. Avantages de l'encapsulant EVA.....	20
I.3.2. Inconvénients de l'encapsulant EVA	21
I.3.2.a. Contexte et observations	21
I.3.2.b. Dégradations de l'encapsulant EVA.....	23
I.3.2.c. Conséquences des dégradations sur l'efficacité des panneaux photovoltaïques	28
I.4. Optimisation de l'encapsulation	30
I.4.1. Nouvelles conceptions des panneaux photovoltaïques à base de EVA.....	30
I.4.2. Nouveaux types d'encapsulants	30
I.4.2.a. Encapsulants à base de polysiloxanes.....	31
I.4.2.b. Encapsulants organiques.....	32
I.4.2.c. Encapsulants inorganiques	33
I.4.2.d. Encapsulants hybrides organique-inorganique	33
I.4.2.e. Encapsulant à base de triterpènes.....	34

I.5. Conclusion.....	34
I.6. Références bibliographiques	35
Chapitre II : Etude bibliographique - Matériaux hybrides organique/inorganique	39
II.1. Charges minérales.....	41
II.1.1. Particules et nanoparticules de silice.....	41
II.1.1.a. Définition du procédé sol-gel.....	41
II.1.1.b. Hydrolyse et condensation des alcoxysilanes.....	43
II.1.1.c. Méthode dite de « Stöber »	44
II.1.1.d. Synthèse de silice avec des électrolytes.....	48
II.1.1.e. Synthèse de silice par microémulsion inverse.....	49
II.1.1.f. Synthèse de silice avec des acides aminés	50
II.1.2. Argiles	51
II.1.2.a. Structure des argiles phyllosilicates.....	51
II.1.2.b. Propriétés des argiles.....	52
II.1.2.c. Exfoliation des argiles.....	52
II.2. Matrice polymère.....	53
II.2.1. Les principaux polymères	53
II.2.2. L'alcool polyvinylique (PVA).....	55
II.2.2.a. Formation du PVA	55
II.2.2.b. Propriétés du PVA	56
II.2.2.c. Applications du PVA.....	56
II.2.2.d. Application du PVA dans les encapsulants de modules photovoltaïques.....	57
II.2.3. Résines terpéniques	57
II.2.3.a. Formation des résines terpéniques (polyterpènes).....	57
II.2.3.b. Propriétés des résines terpéniques.....	58
II.2.3.c. Applications contenant de la résine terpénique.....	59
II.2.3.d. Les résines terpéniques de DRT	59
II.3. Films hybrides organique-inorganique	61
II.3.1. Définition et synthèse des matériaux hybrides organique-inorganique	61
II.3.2. Avantages des matériaux hybrides organique-inorganique	62
II.3.3. Films hybrides contenant des particules de silice ou des silicates	64

II.3.3.a.	Incorporation des particules de silice dans le polymère en solution.....	65
II.3.3.b.	Formation de la silice in situ le polymère.....	67
II.3.3.c.	Polymérisation en présence de particules de silice	68
II.3.3.d.	Formation simultanée des particules de silice et du polymère.....	70
II.3.4.	Films hybrides contenant de l'argile	70
II.3.4.a.	Généralités sur les hybrides polymère/argile.....	70
II.3.4.b.	Dispersion des argiles dans la matrice organique.....	71
II.3.4.c.	Formation des nanocomposites polymère/argile.....	72
II.3.4.d.	Applications des nanocomposites polymère/argile.....	74
II.4.	Problématique de la thèse	75
II.4.1.	Partenaires du projet.....	75
II.4.2.	Problématique de la thèse.....	76
II.4.3.	Matériaux utilisés	77
II.4.3.a.	Le polymère alcool polyvinylique (PVA)	77
II.4.3.b.	Charges minérales : silice, argile	77
II.4.3.c.	Les résines terpéniques.....	77
II.5.	Conclusion.....	78
II.6.	Références Bibliographiques	79
Chapitre III : Synthèse, caractérisation et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/silicates/résine terpénique		87
III.1.	Rappels bibliographiques	89
III.2.	Optimisation des films et des membranes PVA/silicates/résine terpénique	91
III.2.1.	Méthode de synthèse.....	91
III.2.2.	Influence des conditions opératoires pour l'obtention de silicates	91
III.2.3.	Influence de l'introduction de la résine	92
III.2.3.a.	Influence de l'ordre d'introduction de la résine et des ultrasons.....	93
III.2.3.b.	Influence de la quantité de résine	94
III.2.3.c.	Influence de la nature de la résine.....	95
III.2.3.d.	Influence de la masse molaire du PVA sur la dispersion de la résine	97
III.2.4.	Influence de la technique de dépôt sur les films formés.....	98
III.2.4.a.	Dépôt par enduction centrifuge (« spin-coating »).....	98
III.2.4.b.	Dépôt par trempage-retrait (« dip-coating »).....	101

III.2.4.c. Dépôt par enduction par barre (« Doctor Blading »)	102
III.2.5. Elaboration de membranes	104
III.2.5.a. Récipients	104
III.2.5.b. Influence des conditions d'évaporation du solvant	106
III.2.6. Méthode de préparation optimisée des films PVA/silicates/résine terpénique 106	
III.2.7. Comparaison avec l'encapsulant EVA de Solarezo	107
III.3. Préparation de films et de membranes PVA/silicates/résine via la méthode optimisée	107
III.3.1. Formation des films PVA/silicates/résine terpénique	107
III.3.2. Formation des membranes PVA/silicates/résine terpénique	109
III.3.3. Morphologie des films et dispersion des silicates dans la matrice organique.	109
III.4. Composition chimique.....	112
III.4.1. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	112
III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	113
III.4.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide de rotation à l'angle magique (RMN solide MAS).....	115
III.5. Propriétés des films et membranes hybrides PVA/silicates/résine terpénique	117
III.5.1. Propriétés optiques	117
III.5.1.a. Transmittance des films	118
III.5.1.b. Indice de réfraction	120
III.5.2. Propriétés thermiques.....	121
III.5.3. Propriétés de surface	123
III.5.3.a. Energie de surface.....	124
III.5.3.b. Topographie.....	126
III.5.4. Propriétés barrières.....	128
III.5.4.a. Propriétés barrières à la vapeur d'eau	128
III.5.4.b. Propriétés barrières à l'oxygène	132
III.6. Applications à l'encapsulation	133
III.6.1. Essais d'encapsulation à l'échelle du laboratoire	133
III.6.2. Formation de membranes de grande surface	134
III.7. Conclusion.....	134

III.8. Références Bibliographiques	135
Chapitre IV : Synthèse, caractérisations et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/silice/résine terpénique	139
IV.1. Optimisation des films PVA/silice/résine terpénique.....	141
IV.1.1. Films PVA/silice « Stöber »/résine terpénique	141
IV.1.1.a. Synthèse de particules de silice	141
IV.1.1.b. Synthèse de particules de silice hybride	144
IV.1.1.c. Formation des films PVA/silice « Stöber »/résine terpénique	146
IV.1.1.d. Conclusion	149
IV.1.2. Film PVA/silice « microémulsion inverse »/résine terpénique	149
IV.1.2.a. Synthèse de nanoparticules de silice par microémulsion inverse	149
IV.1.2.b. Synthèse de nanoparticules de silice fonctionnalisée.....	153
IV.1.2.c. Formation de films PVA/silice « microémulsion inverse »	158
IV.1.2.d. Formation de films PVA/silice « microémulsion inverse »/résine terpénique	165
IV.1.2.e. Formation de films PVA/silice fonctionnalisée	168
IV.2. Préparation de films et de membranes PVA/silice/résine via la méthode optimisée	169
IV.2.1. Formation des films PVA/silice/résine terpénique	169
IV.2.2. Formation des membranes PVA/silice/résine terpénique.....	170
IV.2.3. Morphologie des films et dispersion des nanoparticules de silice dans la matrice organique	171
IV.3. Composition chimique	172
IV.3.1. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	173
IV.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	174
IV.3.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique (RMN solide MAS)	176
IV.4. Propriétés des films et des membranes hybrides PVA/silice/résine terpénique.....	176
IV.4.1. Propriétés optiques	176
IV.4.2. Propriétés thermiques.....	178
IV.4.3. Propriétés de surface	180
IV.4.3.a. Energie de surface.....	180
IV.4.3.b. Topographie.....	181
IV.4.4. Propriétés barrières à la vapeur d'eau	183

IV.5. Conclusion	184
IV.6. Références Bibliographiques	185
Chapitre V : Synthèse, caractérisations et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/argile/résine terpénique	187
V.1. Optimisation des films PVA/argile/résine terpénique.....	189
V.1.1. Intercalation et caractérisation des argiles	189
V.1.2. Formation de films PVA/argile.....	192
V.1.2.a. Dispersion de l'argile.....	192
V.1.2.b. Influence de la méthode d'introduction du PVA	193
V.1.2.c. Influence de la nature des argiles	194
V.1.2.d. Méthode de préparation optimisée des films PVA/argile.....	197
V.1.3. Formation de films PVA/argile/résine terpénique.....	197
V.1.3.a. Influence du mode d'introduction de la résine	197
V.1.3.b. Méthode de préparation optimisée des films PVA/argile/résine terpénique.....	199
V.2. Préparation de films et de membranes PVA/argile/résine via la méthode optimisée	199
V.2.1. Formation des films PVA/argile/résine terpénique	199
V.2.2. Formation des membranes PVA/argile/résine terpénique	200
V.2.3. Morphologie des films et dispersion de l'argile dans la matrice organique	201
V.3. Composition chimique des films et des membranes PVA/argile/résine terpénique ..	203
V.3.1. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	203
V.3.2. Analyse élémentaire.....	205
V.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	206
V.3.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique (RMN solide MAS).....	208
V.3.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	208
V.4. Propriétés des films et membranes hybrides PVA/argile/résine terpénique.....	210
V.4.1. Propriétés optiques	210
V.4.2. Propriétés thermiques.....	212
V.4.3. Propriétés de surface	214
V.4.3.a. Energie de surface.....	214
V.4.3.b. Topographie.....	216

V.4.4. Propriétés barrières.....	217
V.4.4.a. Propriétés barrières à la vapeur d'eau	217
V.4.4.b. Propriétés barrières à l'oxygène	219
V.5. Conclusion	220
V.6. Références Bibliographiques	221
Conclusion générale	225
Annexes	235

Introduction générale

L'exploitation des énergies fossiles telles que le charbon, les gaz et le pétrole permet actuellement de répondre à la demande énergétique mondiale croissante.¹ Cependant, si le rythme de cette consommation énergétique ne ralentit pas, ces sources non renouvelables seront épuisées dans quelques décennies. De plus, les énergies fossiles sont polluantes et participent au réchauffement climatique. Dans ce contexte, l'essor des énergies renouvelables est devenu un des enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle, ce qui a conduit à la création de nombreuses start-up développant les énergies renouvelables ces dernières années.²

Parmi ces énergies renouvelables, le photovoltaïque a déjà fait ses preuves depuis quelques décennies à travers les panneaux photovoltaïques installés en sites isolés ou dans l'espace. Ces panneaux (en général à base de silicium cristallin), permettant de convertir directement l'énergie du soleil en électricité, sont commercialisés depuis les années 1970.³ De nombreux développements ont été effectués depuis les premiers modules afin d'augmenter leur efficacité. Par ailleurs, de manière à développer des filières moins coûteuses et moins énergivores, de nouvelles générations de cellules photovoltaïques telles que les dispositifs organiques ou hybrides organique-inorganique ont été l'objet de recherches intenses cette dernière décennie.

D'autre part, outre la partie active du module constituée de cellules photovoltaïques, de nombreux autres matériaux interviennent dans la conception des panneaux photovoltaïques. En particulier, afin de garantir la cohésion du module et de protéger ce dernier des conditions extérieures, les cellules sont encapsulées entre deux films, nommés encapsulants. L'encapsulant jouera un rôle d'autant plus important, avec l'arrivée imminente et prometteuse de nouvelles couches actives organiques ou hybrides, plus sensibles aux conditions extérieures. Cependant, dès la fin du XX^{ème} siècle, plusieurs études ont montré que le principal encapsulant utilisé actuellement, à base de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), se dégrade au cours du temps en adoptant une couleur jaune.^{4,5} Ces dégradations ont été par ailleurs identifiées comme une des causes principales de la baisse du rendement des modules au cours du temps.

Dès lors, des alternatives à l'EVA ont été développées pour pallier à ces phénomènes de dégradation.^{6,7} Des encapsulants organiques ou inorganiques ont donc ainsi été conçus, néanmoins beaucoup ne répondent pas à toutes les propriétés requises pour un encapsulant, notamment en terme de durée de vie. Parmi les nouveaux produits prometteurs, un nouveau concept d'encapsulant a été introduit par l'institut Fraunhofer de Würzburg (Allemagne), avec une formulation d'encapsulants hybrides organique-inorganique appelés ORMOCERS® et ORMOSIL.⁸ Malgré leur performance, leur prix constitue le principal handicap à leur intégration dans les panneaux. Cet exemple montre l'intérêt grandissant pour les matériaux hybrides organique-inorganique, du fait de la synergie des propriétés de chacun des constituants, ce qui a conduit à de nombreux débouchés commerciaux.

Dans ce contexte, l'objectif de ce projet de thèse, né de la collaboration entre deux entreprises - les Dérivés Résiniques et Terpéniques (DRT) et Solarezo - et un laboratoire universitaire - Institut des Sciences Moléculaires (ISM, UMR-5255 CNRS, Université de Bordeaux), est de concevoir un nouvel encapsulant hybride organique-inorganique pour remplacer l'EVA en y incluant des ressources renouvelables. Le cahier des charges, établi entre ces trois partenaires, vise à incorporer dans une matrice organique, des résines terpéniques de DRT et des charges minérales, notamment des oxydes métalliques, afin d'employer ce nouvel encapsulant dans les panneaux photovoltaïques de Solarezo. Par conséquent, ce travail de thèse a consisté à formuler, mettre en forme, caractériser et évaluer les propriétés barrières de ces nouveaux encapsulants.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre expose le contexte énergétique actuel et les avancées réalisées sur les panneaux photovoltaïques en rappelant les différents rendements obtenus pour chaque filière. Puis, nous décrivons la constitution d'un module photovoltaïque, des composants actifs aux composants passifs. Les dégradations de l'encapsulant actuel à base de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle fait ensuite l'objet d'une étude bibliographique plus approfondie. Finalement, les différentes alternatives à l'EVA sont discutées.

Une étude bibliographique sur les matériaux hybrides organique-inorganique constitue le corps du deuxième chapitre. Ainsi, dans un premier temps, les différentes voies de synthèse des particules de silice et la description des argiles sont présentées. Dans un second temps, nous rappelons les principales propriétés de différents polymères barrières, avec une attention particulière portée sur l'alcool polyvinylique (PVA) et les polyterpènes. Enfin, la préparation et les différentes propriétés des matériaux hybrides connus constitués de polymère et de charges minérales sont détaillées.

Le troisième chapitre présente les résultats de nos travaux sur l'élaboration de films ou de membranes hybrides composés de PVA, de résines terpéniques et de silicates. Après la justification des différents choix effectués pour formuler des films les plus transparents et homogènes possible, les morphologies des films et des membranes correspondants sont caractérisées, avant de déterminer leur composition chimique. Leurs propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières sont ensuite étudiées. Enfin, nous décrivons les premiers tests d'encapsulation réalisés au laboratoire.

Dans le quatrième chapitre, des films et des membranes hybrides organique-inorganique préparés à partir de PVA, de nanoparticules de silice et de résines terpéniques sont présentés. Dans un premier temps, la synthèse de particules de silice pure, hybride ou fonctionnalisée est décrite. Puis, ces particules de silice sont incorporées à la matrice organique PVA/résine terpénique pour obtenir des films réguliers aux propriétés optiques les plus intéressantes. Finalement, la morphologie, la composition chimique et les propriétés barrières de ces films et membranes hybrides sont discutées.

Dans le dernier chapitre de résultats, l'argile remplace les silicates ou les particules de silice comme composante inorganique dans les matériaux hybrides élaborés. Les argiles d'origine naturelle et peu coûteuses employées dans nos travaux sont tout d'abord caractérisées, puis sont incorporées dans une matrice PVA/résine terpénique afin de former des films et des membranes hybrides. Comme précédemment, les conditions d'obtention de films réguliers et transparents sont optimisées. Puis, les différentes caractérisations effectuées pour déterminer la composition chimique et les propriétés des films ou membranes hybrides organique-inorganique sont exposées.

Enfin, les propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières des trois types de films ou de membranes sont comparées dans la conclusion.

Références Bibliographiques

¹ De Sousa, L. Olduvai Revisited 2008. In *The Oil Drum: Europe*. <http://europe.theoil Drum.com/node/3565> (accessed Feb 28, 2008).

² Résultat de la première étude de l'Observatoire des start-up des cleantech en France, réalisée par GreenUnivers. <http://www.pwc.fr/resultat-de-la-premiere-etude-de-observatoire-des-start-up-des-cleantech-en-france-realisee-par-greenunivers.html> (accessed Nov 29, 2011)

³ Petrova-Koch, V. Milestones of Solar Conversion and Photovoltaics. In *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics*; Petrova-Koch, V., Hezel, R., Goetzberger, A., Eds.; Springer: Berlin Heidelberg, Springer Series in Optical Sciences, 2009; Vol. 140; Chap. 1; pp 1-5.

⁴ Klemchuk, P.; Ezrin, M.; Lavigne, G.; Holley, W.; Galica, J.; Agro, S. Investigation of the Degradation and Stabilization of EVA-based Encapsulant in Field-aged Solar Energy Modules. *Polym. Degrad. Stab.*, **1997**, 55, 347-365.

⁵ Pern, F. J.; Glick, S. H.; Czanderna, A. W. *EVA Encapsulants for PV Modules: Reliability Issues and Current R&D Status at NREL*. In World Renewable Energy Congress, 1996, 367-370.

⁶ Kempe, M. *Overview of Scientific Issues Involved in Selection of Polymers for PV Applications*, 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Seattle, Washington, June 19-24, 2011, 1-6.

⁷ Ahmad, J.; Bazaka, K.; Anderson, L. J.; White, R. D.; Jacob, M. V. Materials and Methods for Encapsulation of OPV: a Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2013**, 27, 104-117.

⁸ <http://www.isc.fraunhofer.de>

Chapitre I : La conversion photovoltaïque - Etat de l'art sur les panneaux solaires

I.1. Contexte énergétique actuel

I.1.1. Contexte énergétique :

Au cours du XX^{ième} siècle, le quadruplement de la population mondiale a conduit à une croissance continue de la demande globale en énergie.¹ Compte tenu du ralentissement de la découverte de nouveaux gisements, la production d'énergies fossiles telles que le pétrole, le charbon et le gaz sera à terme incapable de répondre à cette demande énergétique croissante (Figure I.1). Ainsi, différentes études indiquent qu'au XXI^{ième} siècle sera atteinte l'année critique, c'est-à-dire l'année durant laquelle la production d'énergies fossiles aura atteint son maximum, puis déclinera, ne pouvant ainsi plus répondre à la demande énergétique mondiale. Excepté le charbon, tous les types d'énergie fossile atteindront leur année critique avant 2030 (Tableau I.1). Une moyenne réalisée sur la totalité des énergies fossiles conduit à l'année 2028.² Cependant, des différences notables existent entre les estimations des chercheurs,^{3,4} des agences gouvernementales et des industriels. Ainsi, Laherrere estime l'année critique du pétrole, du gaz et du charbon respectivement en 2015, 2030 et 2050.⁵ Tandis que Shahriar *et coll.* sont plus optimistes avec des années critiques en 2040, 2042 et 2112.⁶ La commission européenne⁷ et l'agence internationale de l'énergie (IEA, International Energy Agency),⁸ n'estiment pas d'année critique globale respectivement avant 2050 et 2035. Quant au producteur de pétrole Shell, il estime que l'année critique pour toutes les énergies fossiles sera 2035.⁹ Malgré la disparité des estimations, toutes ces études s'accordent sur l'existence de ces années critiques à relativement courte échéance.

Ces ressources limitées en énergies fossiles deviendront donc un problème clef lorsqu'ajoutées aux autres sources d'énergies conventionnelles telles que le nucléaire et l'hydraulique, elles ne pourront plus répondre à la demande énergétique globale des sociétés humaines.

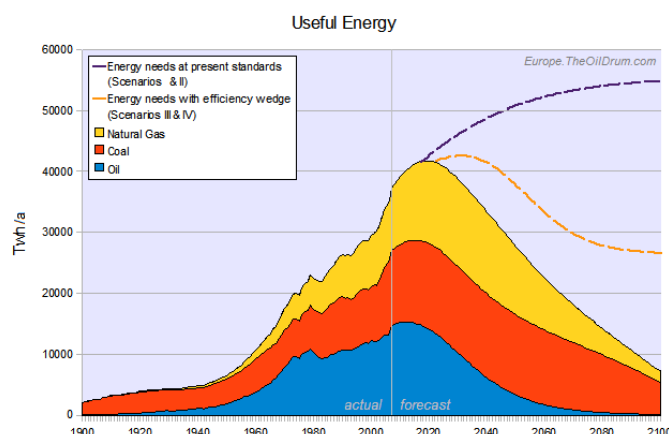


Figure I.1 : Evolution et prévision de la consommation en énergie fossile de 1900 à 2100.³

Tableau I.1 : Estimation moyenne de l'année critique de plusieurs énergies fossiles selon plusieurs études.²

Type d'énergie fossile	Nombre d'estimations	Estimation de l'année critique	
		Moyenne	Écart-type (années)
Pétrole conventionnel	28	2016	12,8
Pétrole conventionnel et non conventionnel	17	2022	18
Gaz	9	2022	9,4
Charbon	7	2049	25,9
Toutes les énergies fossiles	7	2028	8,5

De plus, la combustion des énergies fossiles contribue au réchauffement climatique de la planète en augmentant la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère.¹⁰ La solution la plus fréquemment proposée qui à la fois minimisera le réchauffement climatique et remplacera les énergies fossiles, est l'exploitation des énergies renouvelables associées à l'énergie nucléaire.^{1,11,12} Néanmoins, les risques d'accidents graves et la problématique du stockage des déchets rend l'énergie nucléaire de moins en moins acceptée par les opinions publiques contrairement aux énergies renouvelables.³ Ainsi, de nombreuses études privilégient les énergies renouvelables à l'énergie nucléaire pour des raisons environnementales (risque de catastrophe nucléaire, pollution nucléaire...) et éthique (augmentation et dispersion du nombre d'armes nucléaires, risque plus élevé de guerre nucléaire ou de terrorisme,...).¹³ L'énergie éolienne, l'énergie houlomotrice, la géothermie, l'hydroélectricité, l'énergie marémotrice, l'énergie photovoltaïque et l'énergie solaire à concentration constituent les énergies renouvelables qui exploitent le vent, l'eau et le soleil. A cette liste est également ajoutée l'énergie issue de la biomasse et des déchets. Delucchi et Jacobson ont affirmé qu'il était possible de passer des énergies fossiles aux énergies renouvelables utilisant le vent, l'eau et le soleil à l'échelle mondiale d'ici 2050 (sans utiliser l'énergie issue de la biomasse et des déchets).^{13,14} Le soleil et le vent fourniraient 90% de l'énergie demandée, 50% étant issus de l'éolien, 20% du solaire à concentration et 20% du photovoltaïque. Les 10% restants seraient produits par la géothermie (4%), l'hydroélectricité (4%), les vagues (1%) et les marées (1%).

Cependant, en 2009, 33% de l'énergie consommée étaient fournis par le pétrole, 27% par le charbon, 21% par les gaz naturels, 6% par le nucléaire et seuls 13% étaient issus de la biomasse et des déchets (10%), de l'hydroélectricité (2%), du soleil, du vent, et de la géothermie (1%) (Figure I.2).¹⁵

A partir de ces constats, la recherche et le développement sur les énergies renouvelables ont connu un essor considérable ces dix dernières années, avec notamment une croissance exponentielle des aspects liés aux développements de panneaux solaires photovoltaïques performants et stables.

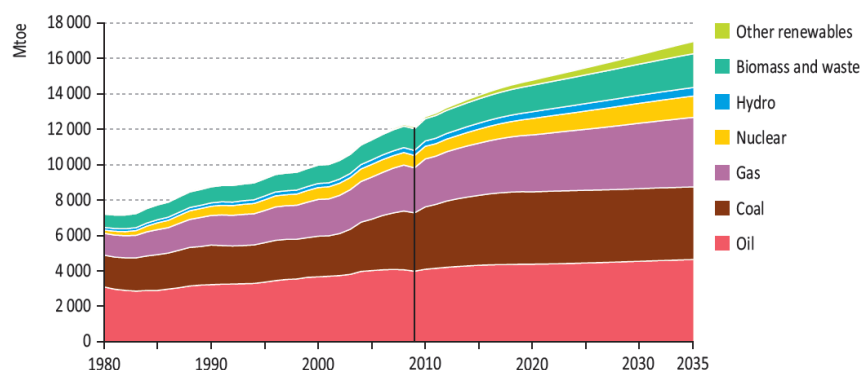


Figure 1.2 : Consommation énergétique mondiale et prévisions de 1980 à 2035 selon les ressources.¹⁵

1.1.2. Avancées dans la conversion photovoltaïque

Le soleil est une ressource énergétique gratuite et inépuisable qui fournit une puissance considérable à la surface de la terre et des océans (Figure 1.3).¹³ Les technologies du photovoltaïque ont donc été développées pour pallier aux problèmes de disponibilité et aux risques environnementaux liés aux énergies fossiles et nucléaire.

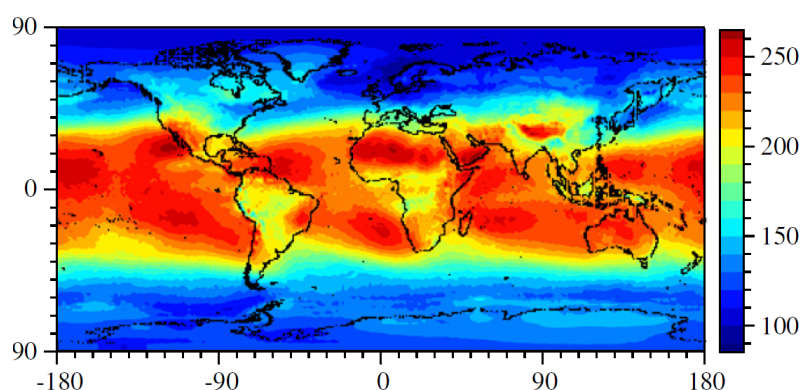


Figure 1.3 : Carte du rayonnement solaire moyen sur l'année atteignant la surface de la Terre (W.m^{-2}).¹³

Le rendement d'un panneau photovoltaïque correspond au rapport de l'énergie électrique produite sur l'énergie solaire reçue. Ce rendement de conversion varie en fonction de la nature du panneau photovoltaïque.

1.1.2.a. Bref historique

L'effet photovoltaïque a été découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839. Suite à l'observation de la photoconductivité et de l'effet photovoltaïque du sélénium vers 1870, les premières cellules solaires à base de galettes (wafer) de sélénium ont été décrites en 1883. Les découvertes dans le domaine se sont poursuivies tout au long du début du XX^{ème} siècle avec la fabrication de cellules à base de cuivre, de sulfure de cadmium et de silicium. Puis, avec le développement des satellites et des applications spatiales, dans les années soixantes, l'efficacité des cellules photovoltaïques au silicium a fait un bond en atteignant 14%. Les optimisations successives ont permis d'atteindre des efficacités de conversion énergétique de 20% en 1985 (par M. A. Green), puis 25% en 1999, ce qui

constitue actuellement le record obtenu en laboratoire pour les cellules au silicium.¹⁶ Les cellules solaires au silicium cristallin ont été commercialisées dès les années 1970 et représentent actuellement 90% du marché des panneaux photovoltaïques. Cependant, pour essayer de remédier aux limitations des cellules au silicium cristallin, d'autres types de cellules ont été développés telles que les cellules multi-jonctions InGaP/GaAs/InGaAs qui détiennent aujourd'hui les meilleurs rendements (44,4% avec concentration).¹⁷ Les différentes technologies peuvent être classées en définissant trois générations de panneaux photovoltaïques différant selon la nature des cellules solaires employées.

1.1.2.b. Panneaux de première génération

Ces panneaux sont composés de cellules inorganiques au silicium monocristallin ou polycristallin (Figure I.4). Les modules commerciaux conduisent à des rendements compris généralement entre 14 et 16%, mais qui peuvent parfois atteindre 20%, et ont une durée de vie estimée à 30 ans. De plus, ils occupent la première place sur le marché des panneaux photovoltaïques (80 à 90%).¹⁸

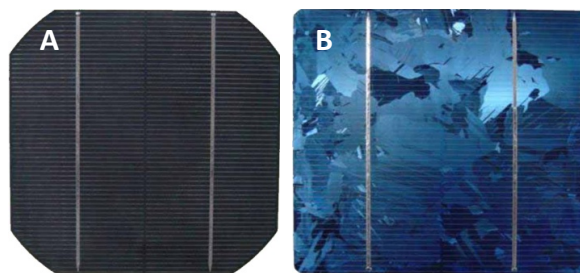


Figure I.4 : Cellules solaires à base de silicium (A) monocristallin, (B) polycristallin.

Les panneaux réalisés à partir de silicium monocristallin (Figure I.4 (A)) sont de couleur bleu foncé uniforme et sont les plus efficaces du fait de leur pureté (supérieure à 99,99%) avec un rendement supérieur à 17%. Cependant, la production des cellules au silicium monocristallin est longue et fortement consommatrice d'énergie, ce qui conduit à un coût du panneau relativement élevé.

Les cellules au silicium polycristallin (ou multicristallin) de couleur bleue non uniforme sont composées d'une multitude de cristaux visibles à l'œil nu (Figure I.4 (B)). La production des panneaux correspondants est moins énergivore que celle des panneaux à base de cellules au silicium monocristallin, ce qui diminue le prix du panneau. Néanmoins, le rendement de ces panneaux est plus faible (12-14%) et chute drastiquement sous faible éclairage.

Par ailleurs, certaines études suggèrent que la production de panneaux photovoltaïques au silicium pourrait être limitée à terme par les réserves d'argent, métal utilisé pour la fabrication des électrodes. En revanche, les réserves en silicium sont abondantes, par conséquent en changeant seulement la nature des électrodes, les panneaux photovoltaïques au silicium ont encore de l'avenir.¹⁹

1.1.2.c. Panneaux de deuxième génération

Un des inconvénients des panneaux de première génération est leur caractère rigide et leur poids élevé. Pour résoudre ce problème, une seconde génération de panneaux adaptables à des supports souples ou rigides a été développée par déposition d'une ou plusieurs couches minces semi-conductrices et photosensibles sur différents supports tels que des substrats en verre, en acier ou en plastique. Comparé à celui en silicium cristallin, le coût de ces panneaux est moindre, mais leur rendement est plus faible.¹⁸

Trois types de matériaux se sont imposés dans cette technologie : le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe) et le sélénure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) (Figure I.5).

Les panneaux constitués de cellules en silicium amorphe sont reconnaissables par leur couleur gris foncé (Figure I.5 (A)). Du fait de leur voie de préparation plus directe, ce sont les cellules en silicium les moins chères. Contrairement aux cellules au silicium polycristallin, les cellules en silicium amorphe fonctionnent sous un faible éclairage, par exemple avec un temps couvert ou une lumière artificielle. En revanche, leur rendement ne dépasse pas 8% et chute rapidement vers 6-7%. Les applications de ces cellules concernent donc de petits produits de consommation tels que les calculatrices et les montres.

Par ailleurs, les panneaux réalisés avec des cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) présentent des efficacités de conversion énergétique plus élevées, de l'ordre de 10% (Figure I.5 (B)). Ces performances sont inférieures à celles obtenues avec les cellules de première génération, mais la production est plus simple et donc moins coûteuse. Cependant, le tellure, élément rare, et le cadmium, élément toxique, risquent de limiter la production à grande échelle de cellules CdTe.¹⁹

Enfin, le rendement atteint avec les modules à base de cellules CIGS est de 13% (Figure I.5 (C)). Tout comme les modules CdTe, ils sont moins efficaces mais moins chers que les modules de première génération. En revanche, l'indium est également un élément rare, ce qui pourrait constituer un handicap majeur en cas de développement du marché de ces cellules.¹⁹

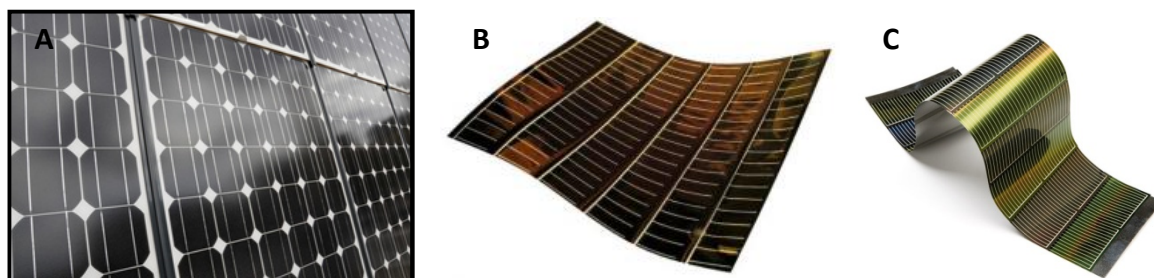


Figure I.5 : (A) Panneau photovoltaïque à base de silicium amorphe, (B) cellule solaire à base de CdTe et (C) cellules solaires à base de CIGS.

1.1.2.d. Panneaux de troisième génération

Plus récemment, une troisième génération de panneaux a été développée afin de diminuer le coût de fabrication des modules. Cette génération est encore au stade de la recherche fondamentale ou du développement pré-industriel. Elle regroupe les panneaux photovoltaïques constitués de cellules organiques et les panneaux photovoltaïques à concentration (Figure I.6).¹⁸

Trois filières de cellules organiques existent : les systèmes à base de petites molécules, de polymères et d'hybrides organique-inorganique (Figure I.6 (A)). Outre leur coût à priori moindre, elles sont plus légères et possèdent une plus grande résistance mécanique du fait de leur flexibilité. Néanmoins, leur durée de vie est courte (voire très courte) et, en général, leur rendement ne dépasse pas 10% en laboratoire et 5% sous forme de modules.

Comme leur nom l'indique, les centrales photovoltaïques à concentration concentrent et absorbent le rayonnement du soleil de l'UV à l'infrarouge (Figure I.6 (B et C)). Ces systèmes utilisent de larges lentilles optiques pour concentrer le rayonnement lumineux sur des cellules photovoltaïques multi-jonction de petite surface. Ces lentilles suivent le soleil tout au long de la journée. Ainsi les rendements atteints sont très élevés lorsque ces dispositifs sont localisés dans des régions très ensoleillées.²⁰ Les cellules multi-jonction sont formées de plusieurs couches de semi-conducteur (GaAs, GaInAs, Ge, GaInP₂,...), permettant d'exploiter une plus large gamme de longueurs d'onde, conduisant à des rendements de conversion élevés (supérieurs à 40%). Pour les cellules à concentration, l'élément limitant est le germanium, mais ce dernier peut être substitué par un élément plus abondant le gallium.¹³

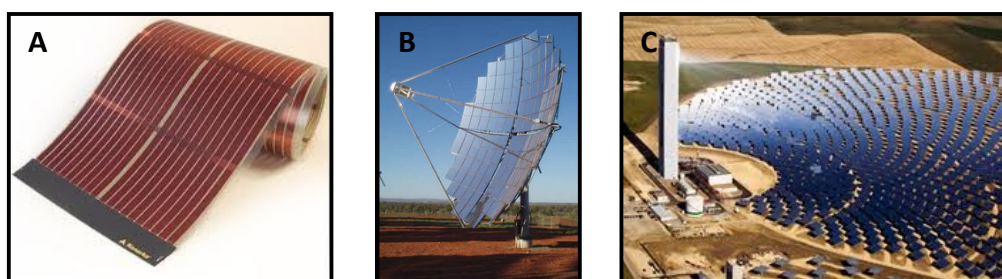


Figure I.6 : (A) Cellule solaire hybride organique-inorganique, (B) lentille et (C) centrale photovoltaïque à concentration.

1.1.2.e. Avancées et rendements records actuels

Ces différentes générations ont été l'objet de recherches intenses afin d'optimiser l'efficacité des modules (Figure I.7). Les rendements obtenus sur les sites industriels et ceux en laboratoire diffèrent, les premiers étant plus faibles que les seconds (Tableau I.2).

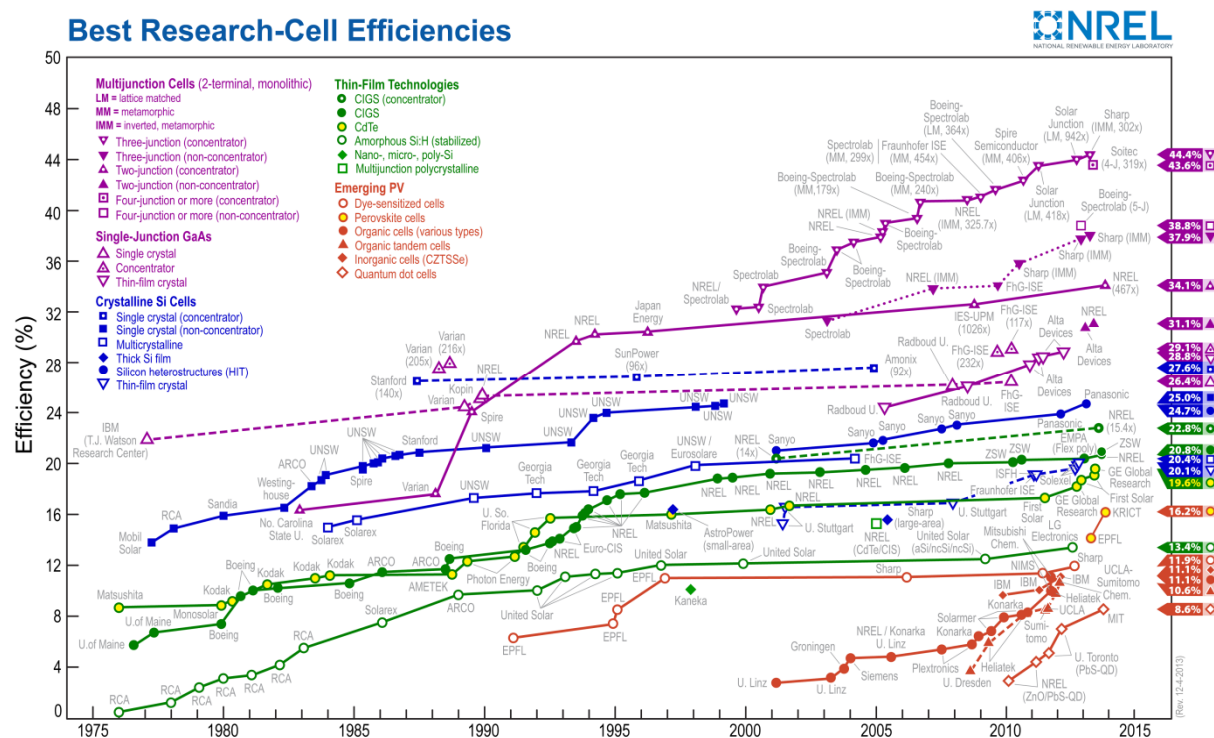


Figure 1.7 : Evolution des rendements des différentes cellules de 1975 à 2013.²¹

Tableau I.2 : Rendement des modules en milieu industriel et rendement maximum atteint en laboratoire.
UNSW = University of New South Wales, FhG-ISE = Fraunhofer Gesellschaft-Institut für Solare Energiesysteme,
NREL = National Renewable Energy Laboratory.²¹

Cellule	Rendement en industrie	Rendement en laboratoire	Auteur, année
Si monocristallin	15-16%	25,0%	UNSW, 1999
Si polycristallin	14%	20,4%	FhG-ISE, 2004
Si amorphe	8%	13,4%	LG Electronics, 2012
CdTe	10%	19,6%	GE Global Research, 2013
CIGS	13%	20,8%	NREL, 2013
Organique	-	11,1%	Mitsubishi Chem., 2011
Hybride à colorant	-	13,0%	EPFL, 2014
Multi-jonction à concentration	-	44,4%	Sharp, 2013

Les cellules triple jonctions à concentration sont les plus performantes actuellement avec un rendement de 44,4%.^{17,21} Il faut également souligner que les cellules simple jonction AsGa ont atteint un rendement de 29,1%. Elles sont suivies par les cellules de première génération avec des rendements de 25% et 20,4% obtenus récemment pour respectivement le silicium monocristallin et le silicium polycristallin. Les cellules de deuxième génération ont évolué très rapidement et ont atteint des rendements en laboratoire de 13,4%, 19,6% et 20,8% pour respectivement les cellules silicium amorphe, CdTe et CIGS. Les rendements des cellules organiques, dont les premières recherches ont débuté en 1990 avec les cellules à

colorants, sont plus faibles, mais augmentent rapidement. A ce jour, les cellules organiques à colorants et les cellules organiques les plus performantes ont conduit à des rendements en laboratoire de 13%²² et 11,1%²¹, respectivement. Dernièrement, un concept original et prometteur de cellules hybrides constituées de perovskites a conduit à un rendement de conversion énergétique de 15% en laboratoire.²³

I.2. Constitution des panneaux photovoltaïques au silicium

Un panneau photovoltaïque au silicium est constitué de plusieurs couches dont la nature diffère suivant le panneau utilisé (Figure I.8).

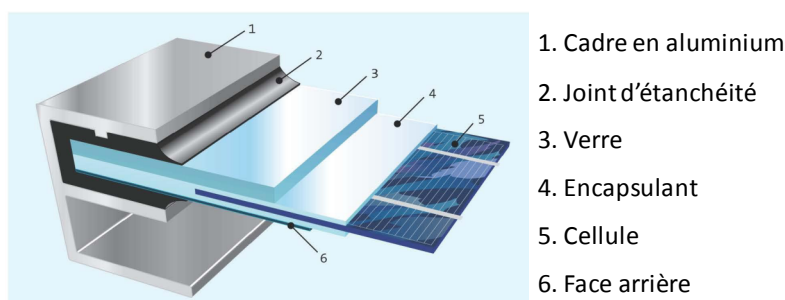


Figure I.8 : Constituants d'un panneau photovoltaïque.

I.2.1. Face arrière du panneau

La face arrière du panneau photovoltaïque doit être stable sous rayonnement solaire et doit isoler et protéger de l'humidité les composants internes du panneau, en particulier les cellules solaires et les contacts électriques.²⁴ Elle est le plus souvent une plaque de verre ou une feuille de Tedlar®, la légèreté du Tedlar® étant généralement préférée.²⁵ Le Tedlar® est un film de fluorure de polyvinyle (PVF) conçu par l'entreprise Dupont™.²⁶ Ce film possède de nombreuses propriétés requises pour constituer la face arrière de panneaux photovoltaïques telles que la résistance aux conditions atmosphériques et la résistance chimique. Il protège de la dégradation, des fissures et de la corrosion. Le Kynar®, film de fluorure polyvinylidène (PVDF) produit par Arkema, est également utilisé comme face arrière pour ses propriétés, similaires à celle du Tedlar®.²⁷ Néanmoins, afin que la face arrière soit plus robuste et plus adhésive à l'encapsulant, des faces arrière composées de trois couches laminées sont également utilisées : TPT (Tedlar®/PET/Tedlar®), TPE (Tedlar®/PET/EVA), KPK (Kynar®/PET/Kynar®), KPE (Kynar®/PET/EVA), PPE (PET/PET/EVA), EPE (EVA/PET/EVA)... où le PET est le polytéréphtalate d'éthylène et l'EVA le copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (Figure I.9). L'assemblage de ces couches permet de combiner les différentes propriétés de chacune. Par exemple le PET améliore les propriétés mécaniques.²⁵

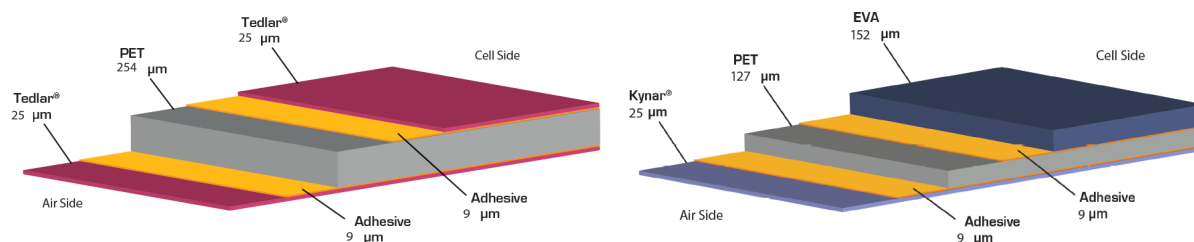


Figure I.9 : Deux types de face arrière d'un panneau photovoltaïque constitués de trois films polymère laminés.

1.2.2. Cellules solaires

1.2.2.a. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Les cellules solaires convertissent directement l'énergie lumineuse en énergie électrique grâce à l'effet photovoltaïque. Cet effet est défini comme la génération d'une tension lors de l'absorption d'un photon par un matériau semi-conducteur. Un matériau semi-conducteur possède des propriétés électriques intermédiaires entre celles d'un isolant et celles d'un conducteur (Figure I.10).

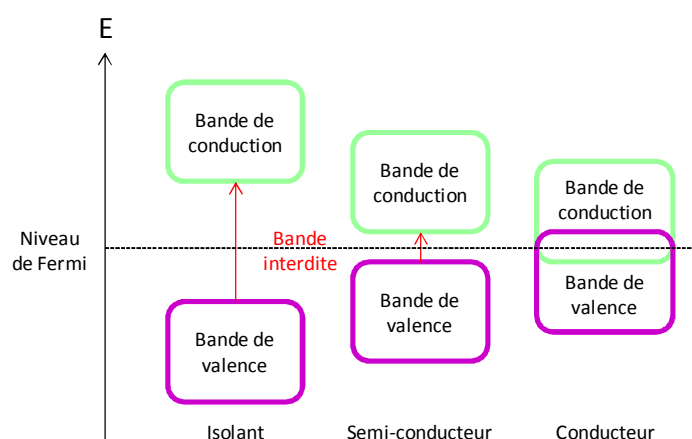


Figure I.10 : Définition d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un conducteur par leurs bandes de conduction et de valence.

Ce type de matériau possède une structure de bande telle que la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap énergétique (E_g) appelé bande interdite. Lorsque la largeur de la bande interdite est inférieure à l'énergie des photons incidents, les électrons de valence sont excités vers la bande de conduction conduisant à la formation d'une paire électron-trou (charge négative-charge positive). Si il existe un champ électrique interne permettant de séparer cette paire électron-trou, les charges peuvent alors être séparées puis collectées par des électrodes. Dans le cas de matériaux semi-conducteurs tels que le silicium, ce champ électrique est créé via la technique du dopage (Figure I.11). Ainsi, dans le cas des cellules au silicium, la jonction p-n est obtenue en associant du silicium dopé n (phosphore) et p (bore). En effet, l'atome de phosphore possède un électron de plus dans sa couche périphérique par rapport à l'atome de silicium. Cette couche dopée au phosphore possède un excès d'électrons, elle est donc chargée négativement, elle est dite de type « n ».

En revanche, le bore possédant un électron de moins, la couche dopée avec cet atome est déficitaire en électrons. Cette couche est donc chargée positivement et est de type « p ». L'association de ces deux types de couches conduit à la formation d'une jonction p-n après recombinaison des électrons avec les trous à l'interface. Une différence de potentiel apparaît ainsi à l'interface. Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, une paire électron-trou est générée puis séparée à la jonction. Par conséquent, les charges négatives passent dans la bande de conduction du silicium dopé n tandis que les charges positives migrent vers la bande de valence du silicium dopé p, ces charges étant ensuite collectées par les électrodes.

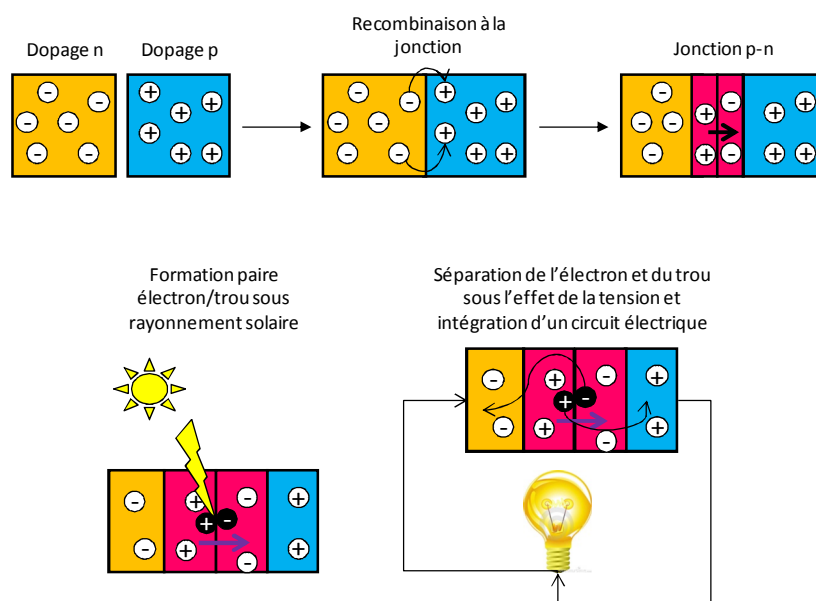


Figure I.11 : Schéma de la formation d'une jonction p-n et de la conversion d'un photon en courant électrique à l'aide d'une cellule photovoltaïque.

I.2.2.b. Intégration des cellules photovoltaïques au système

Les cellules sont associées pour former des modules (Figure I.12). Elles sont montées en série afin d'augmenter la tension sans diminuer le courant. Des rubans métalliques permettent de coupler l'électrode négative de l'une à l'électrode positive de l'autre.

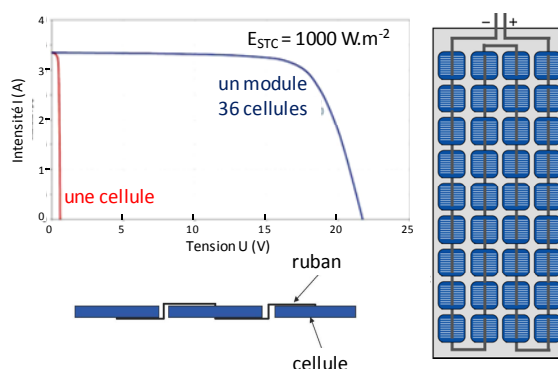


Figure I.12 : Montage en série des cellules photovoltaïques pour former le module.

1.2.3. Encapsulant

L'encapsulation consiste à prendre en sandwich les cellules photovoltaïques entre deux films d'encapsulant fusibles. Ces films doivent garantir la cohésion du panneau solaire (adhérer au verre, aux cellules et à la face arrière), ne pas diminuer le rendement des cellules et la durée de vie des panneaux, et protéger les cellules de toute contamination extérieure. Plusieurs propriétés sont requises pour un encapsulant telles que la transparence, l'étanchéité, le caractère hydrophobe, la résistance aux impacts (tenue mécanique) et à l'oxydation thermique, la stabilité photochimique, l'isolation électrique et un pouvoir adhésif élevé.²⁸ Les différentes propriétés requises ont été listées par les laboratoires « Jet Propulsion Laboratories » et « Springborn Laboratories, Inc. » et sont rassemblées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Propriétés requises pour un encapsulant.

Caractéristique	Condition
Transition vitreuse	< -40°C
Transmittance d' un film épais de 20 mL entre 400 et 1100 nm	> 90%
Hydrolyse	Aucune à 80°C et 90% d'humidité relative
Résistance à l'oxydation thermique	Stable jusqu'à 85°C
Fluage mécanique	Aucune à 90°C
Module de Young	< 2,1.10 ⁷ Pa à 25°C
Température de fabrication	< 170°C
Pression de fabrication	≤ 1 atm
Réactivité chimique	Aucune réaction avec les rubans métalliques
Absorption	Aucune à λ > 350 nm
Opacification	Aucune à 80°C et 90% d'humidité relative
Epaisseur minimum de chaque côté de la cellule solaire dans les modules	6 mL
Odeur, toxicité	Aucune
Force diélectrique	Suffisante pour isoler électriquement
Compatibilité	Compatible avec les procédés d'encapsulation
Coût	Le plus bas possible

Les encapsulants pour la majorité des panneaux, quelque soit sa génération, sont des polymères élastomères. L'encapsulant le plus utilisé dans les panneaux photovoltaïques au silicium est à base de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) (Figure I.13).

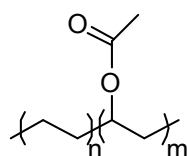


Figure I.13 : Copolymère éthylène-acétate de vinyle.

1.2.4. Cadre/verre

La rigidité des cellules solaires au silicium les rend très fragiles. De ce fait, le verre et le cadre du panneau photovoltaïque doivent apporter une certaine tenue mécanique.

Le cadre du panneau photovoltaïque constitue le support et le coffre du système. En général, le cadre est en aluminium, un joint d'étanchéité entre le cadre et le dispositif permettant la dilatation.

La face avant du verre recouvrant le panneau solaire est trempée, le trempage consistant à chauffer rapidement le verre puis à le refroidir pour le rendre plus robuste. Il doit protéger le module des contaminations extérieures, être une barrière à l'oxygène et à l'eau²⁵ et absorber les UV du rayonnement solaire. Ce verre, d'épaisseur de l'ordre de 3 mm, est très transparent avec une transmittance élevée et une teneur en fer très faible, afin qu'un maximum de photons atteignent les cellules.²⁴

Lors de la fabrication des panneaux photovoltaïques, une étape de lamination est réalisée permettant d'évacuer les gaz, de réticuler l'encapsulant et d'assembler l'ensemble des composants via les deux films encapsulants.

1.3. Encapsulant à base du copolymère EVA

C'est à la fin des années 70 et au début des années 80, que les laboratoires « Jet Propulsion Laboratories » et « Springborn Laboratories, Inc. » ont développé la formulation du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) réticulé pour l'utiliser en tant qu'encapsulant pour les cellules solaires au silicium.²⁹ Ce copolymère, utilisé depuis 1981, est désormais à la base de la majorité des encapsulants des panneaux photovoltaïques commercialisés. Ce copolymère répond aux attentes requises d'un encapsulant, mais quelques inconvénients sont apparus lors d'une utilisation à long terme.

1.3.1. Avantages de l'encapsulant EVA

Chaque composante du copolymère - le polyéthylène et le polyacétate de vinyle - apportent des propriétés complémentaires. Le premier est un polymère très simple et très peu coûteux, mais à la tenue mécanique médiocre et est opaque du fait de sa nature semi-cristalline. En revanche, le polyacétate de vinyle est amorphe et transparent. Néanmoins, sa température de transition vitreuse de 35°C étant dans la gamme de température d'utilisation d'un panneau solaire, il est trop fragile pour être employé seul. L'addition d'une petite quantité d'acétate de vinyle dans le polyéthylène a conduit à un copolymère semi-cristallin transparent de faible température de transition vitreuse.³⁰ De plus, la synthèse de ce copolymère présente l'avantage d'être simple et nécessitant peu d'étapes.

Cependant, le copolymère éthylène-acétate de vinyle ne répond qu'à quelques-unes des propriétés attendues pour un encapsulant (Tableau I.3).³¹ En effet, seul un encapsulant à

base de silicones possède toutes les propriétés requises.²⁸ Néanmoins, l'EVA a été choisi du fait de son faible coût de production.^{28,30,31}

1.3.2. Inconvénients de l'encapsulant EVA

Malgré les avantages que possède le copolymère EVA comme encapsulant des panneaux photovoltaïques, ce matériau se dégrade à long terme du fait de facteurs extérieurs tels que les rayonnements UV et les températures élevées. En effet, l'encapsulant initialement transparent devient de couleur brune au cours du temps. Cette coloration a fait l'objet de nombreuses discussions quant à la fiabilité de l'encapsulant EVA, car cette coloration est à l'origine de la perte de puissance des panneaux photovoltaïques.^{32,33} De plus, cet encapsulant est synthétisé à partir de produits issus du pétrole, ce qui pourrait conduire à des problèmes de disponibilité et de coût à long terme du fait de l'épuisement progressif des ressources fossiles.

1.3.2.a. Contexte et observations

Les modules photovoltaïques sont installés dans des régions très diverses aux climats variés où ils sont soumis à des cycles thermiques de grande amplitude. Ils sont donc fabriqués de telle façon qu'ils puissent résister à des températures allant de -40°C à 80°C environ. Néanmoins, divers facteurs climatiques sont à l'origine de sévères dégradations sur les panneaux photovoltaïques. Quelques exemples sont représentés Figure I.14.

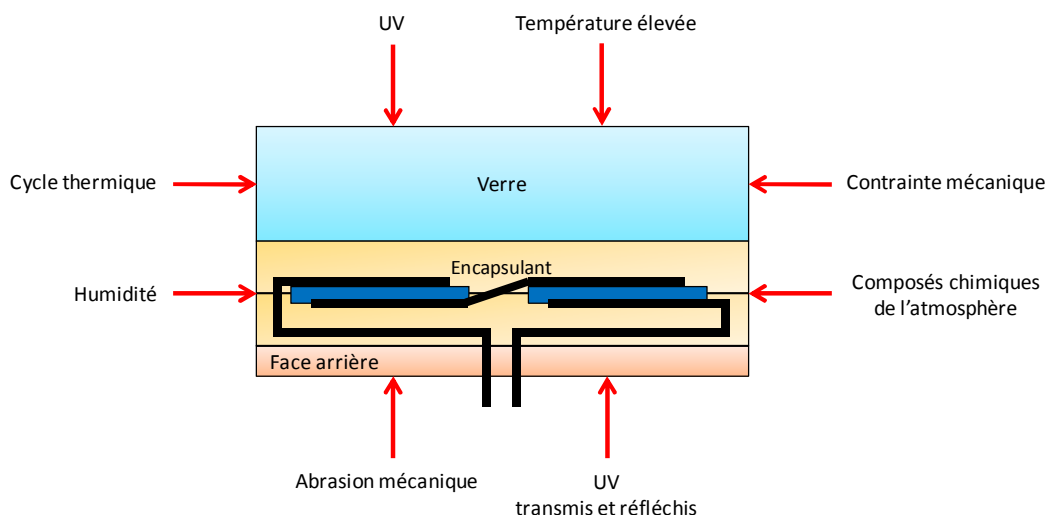


Figure I.14 : Paramètres à l'origine de la dégradation des panneaux photovoltaïques.

Ces dégradations sont visibles à l'œil nu du fait d'une coloration, d'une délamination de l'encapsulant ou d'une corrosion des contacts. Ainsi, des modules exposés au climat tropical et humide de la Thaïlande pendant 15 ans, ont été soumis à la fois à des températures supérieures à 40°C pendant l'été et à une humidité relative supérieure à 90% pendant la saison des moussons.³⁴ Plusieurs formes de dégradation ont été observées sur un panel de modules (Figure I.15). Certaines couches encapsulantes sont devenues opaques et

plus rigides ou ont subi une sévère délamination. Tout d'abord, la transparence optique de la face avant des panneaux diminue du fait de la coloration jaune, brune voire brun foncé que prend l'encapsulant au cours du temps. Par ailleurs, la délamination a été observée dans plusieurs régions de la cellule : au niveau des contacts où des bulles apparaissent, au centre, à la périphérie et aux coins de la cellule. Enfin, la corrosion des contacts est soit légère soit prononcée. Dans cette étude, environ 60% des modules analysés ont présenté à la fois une délamination au centre de la cellule, une légère corrosion, et une coloration prononcée (26% étant devenus bruns et 33% bruns foncés).

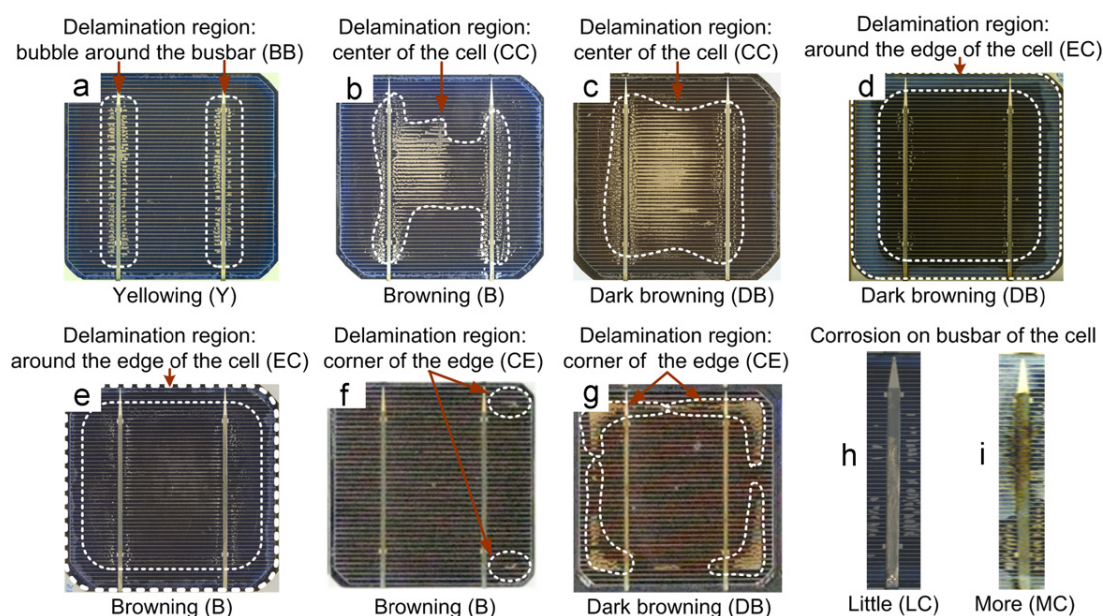


Figure I.15 : Détériorations de panneaux photovoltaïques exposés en Thaïlande pendant 15 ans.³⁴

Afin de stabiliser l'encapsulant, des additifs ont été ajoutés à la formulation. La première formulation du copolymère a été proposée par le laboratoire « Springborn Laboratories, Inc. » (Tableau I.4). Comme l'indiquent le Tableau I.4 et la Figure I.16, un encapsulant EVA contient plusieurs additifs, dont un réticulant, un absorbant d'UV, un stabilisateur d'UV, un anti-radicaux, un anti-oxydant et des organosilanes permettant l'adhésion de l'encapsulant au verre. Cependant, en dépit de leur rôle de stabilisateur, ces additifs peuvent générer de nouvelles réactions et dégradations.³⁵

Tableau I.4 : Formulation de l'encapsulant EVA « A9918P3 » des laboratoires « Springborn Laboratories, Inc. ».

Constituant	Rôle	Proportion
Copolymère EVA	Polymère	100,0
2,5-Diméthyl-2,5-di-tert-butylperoxyhexane	Réticulant	1,5
2-Hydroxy-4-octoxybenzophenone	Absorbant UV	0,3
Bis(2,2,6,6-Tetraméthyl-4-piperidinyl) sebacate	Stabilisateur	0,1
Tris(nonylphenyl)phosphate	Anti-radicalaire	0,2
γ-methacryloxypropyl trimethoxy silane	Adhésif	0,25

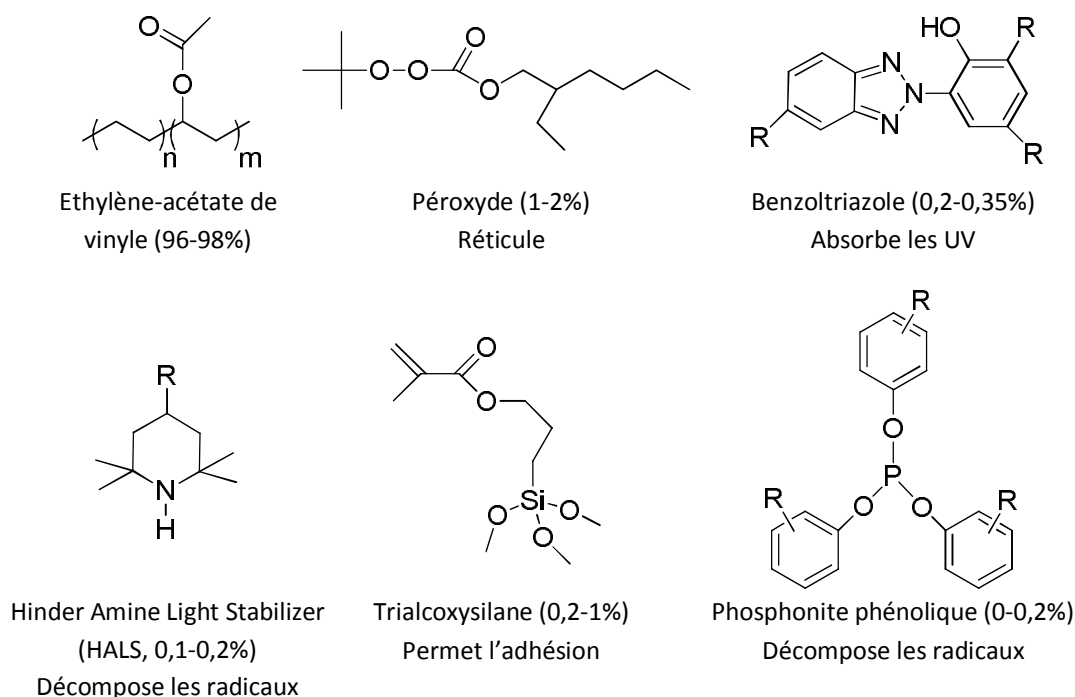


Figure I.16 : Exemple de formulation d'un encapsulant à base de copolymère EVA.³⁶

1.3.2.b. Dégradations de l'encapsulant EVA

La chaleur, l'humidité et les rayonnements UV sont les principaux facteurs responsables de la détérioration de l'encapsulant, un grand nombre de paramètres devant être pris en compte lors des processus de dégradation.³⁵

Coloration jaune-brun de l'encapsulant : mécanismes chimiques

Les ultraviolets du soleil et les températures élevées dégradent l'encapsulant en modifiant chimiquement le copolymère et ses additifs par des mécanismes de déacétylation (Figure I.17 (A)), par la photo-oxydation et par l'effet photothermique. Plusieurs mécanismes chimiques à l'origine de la dégradation de l'encapsulant ont été mis en évidence, mais la compréhension du vieillissement du copolymère est encore aujourd'hui très mal connue.³⁷

Deux hypothèses principales sur les causes de ces dégradations ont été avancées par Pern *et coll.* d'une part et d'autre part par Klemchuk *et coll.*

Tout d'abord, Pern *et coll.* ont supposé que les UV du rayonnement solaire étaient à l'origine de la formation de polyènes conjugués et de groupements carbonyles α,β -insaturés dans l'encapsulant et donc de la coloration brune du copolymère.³² L'EVA est en effet connu pour générer une double liaison via l'élimination d'une molécule d'acide acétique lorsqu'il est exposé sous UV à 257 nm (Figure I.17 (A)). De plus, lors de la dégradation du copolymère, la formation de lactones, de cétones et d'aldéhydes a été observée par ces auteurs (Figure I.17 (B et C)).^{37,38}

La température et l'humidité auraient une influence plus importante sur la formation d'acide acétique comparée à l'effet du rayonnement UV.³⁹ L'acide acétique serait à l'origine de l'accélération de la dégradation en étant responsable de la corrosion des contacts électriques mais également en catalysant de nombreuses réactions parasites.³⁰

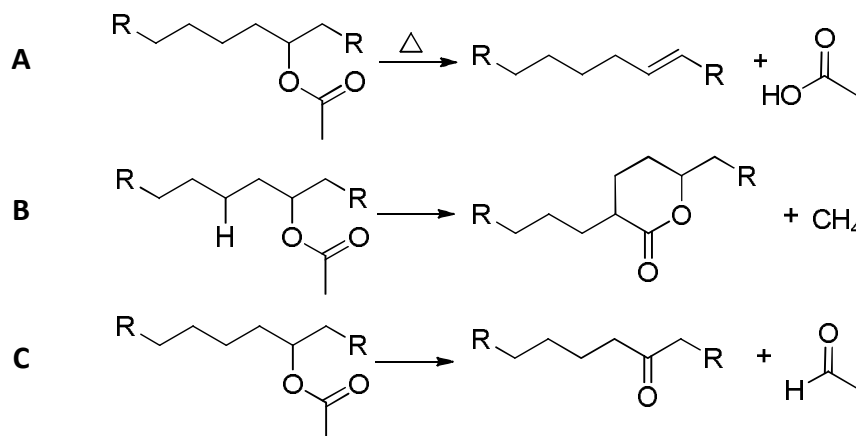


Figure I.17 : Formation de composés parasites dégradant l'encapsulant ; (A) formation d'acide acétique ; (B) formation de lactone ; (C) formation de cétone et d'aldéhyde.³⁷

En revanche, Klemchuk *et coll.* ont émis l'hypothèse que la coloration brune du copolymère ne serait pas due à la formation de polyènes conjugués mais i) aux interactions entre le peroxyde réticulé et quelques additifs stabilisateurs et ii) à l'oxydation du copolymère.²⁹ En effet, trois raisons ont été avancées par ces auteurs pour exclure la formation de polyènes : i) la formation de polyènes n'a pas été prouvée malgré l'utilisation de différentes techniques d'analyse ; ii) la proportion en unités acétate de vinyle/éthylène est de 1/6 ce qui rend peu probable la formation de longues chaînes de poly(acétate de vinyle) et donc de segments de polyènes assez longs pour être la cause du brunissement et iii) la limite inférieure du spectre du soleil est de 290 nm, donc trop peu énergétique pour former des polyènes. De plus, en comparant des encapsulants contenant des peroxydes et d'autres n'en contenant pas après 12 semaines sous le soleil, les teneurs en absorbant UV (UVA) et en stabilisateur (HALS) diminueraient fortement uniquement dans les encapsulants contenant des peroxydes. Pendant la lamination, le peroxyde subirait un clivage homolytique créant ainsi des radicaux alcoxydes, qui réticuleraient avec le polymère. Mais ces radicaux pourraient également réagir avec les additifs et former des chromophores, qui seraient à l'origine du brunissement (Figure I.18). Sous le rayonnement solaire, les peroxydes qui n'auraient pas réagi pendant la lamination, formeraient également des radicaux qui réagiraient avec le polymère ou les additifs.

Une autre étude de Pern *et coll.* a par ailleurs démontré que la présence des absorbants UV - Lupersol 101™ et Cyasorb UV 531- dans le copolymère facilitaient la formation de chromophores conjugués responsables du brunissement.⁴⁰

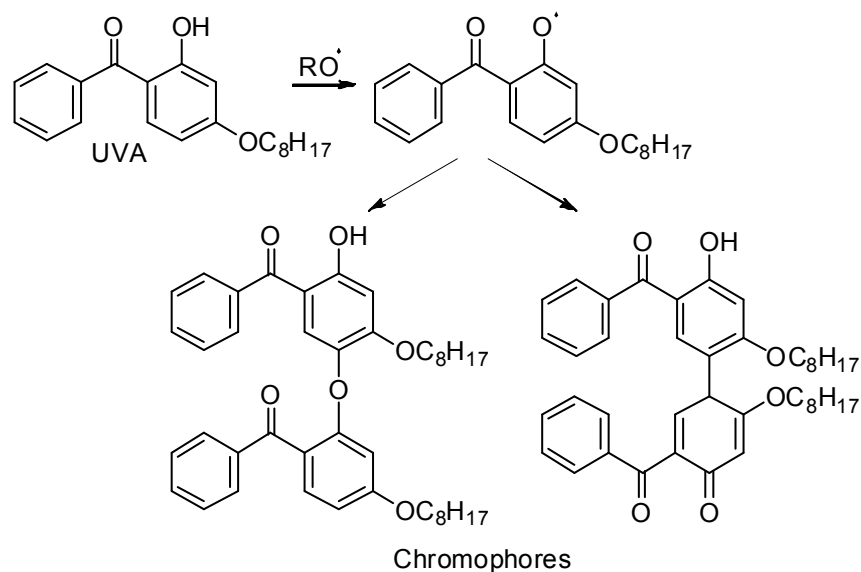


Figure I.18 : Formation de chromophores par mécanismes radicalaires.²⁹

Le brunissement de l'encapsulant serait également dû à une importante oxydation des segments polyéthylène selon Klemchuk.²⁹ En outre, Allen *et coll.* ont suggéré que des hydroperoxydes, formés lors de la dégradation, seraient responsables de la formation de cétones et de groupements carbonyles α,β -insaturés.³⁸

En résumé, la formation de polyènes, les interactions entre les additifs, ou l'oxydation générée par les UV et les températures élevées sont les différents mécanismes chimiques proposés pour rendre compte des phénomènes de dégradation de l'EVA. Une hypothèse plausible étant que tous ces mécanismes interviennent dans le processus.³⁷

Le changement de couleur du panneau photovoltaïque est la principale dégradation visible et inquiétante. Elle a fait l'objet de nombreuses interrogations et discussions. Les modules vendus dans le commerce ne présentent pas de jaunissement pendant plusieurs années dans les régions au climat modéré, mais il est observé avant que le panneau ait 30 ans. L'encapsulant passe d'incolore à jaune, puis brun, jusqu'à parfois brun foncé au cours de la vie du panneau. L'apparition de cette coloration va dépendre du climat auquel sont soumis les modules. Des tests sous simulateurs solaires ont été réalisés et ainsi, lorsque des dispositifs verre/EVA/cellule/EVA/verre ont été exposés sous simulateur solaire, l'encapsulant est devenu brun foncé en seulement 7 à 10 jours.⁴¹ La coloration brune de l'EVA aura pour conséquence de diminuer la transmittance, donc la transparence, de l'encapsulant (Figure I.19).⁴² Les résultats de Pern *et coll.* affichent une diminution entre 9 et 17% entre 290 et 792 nm après exposition sous simulateur solaire.⁴¹

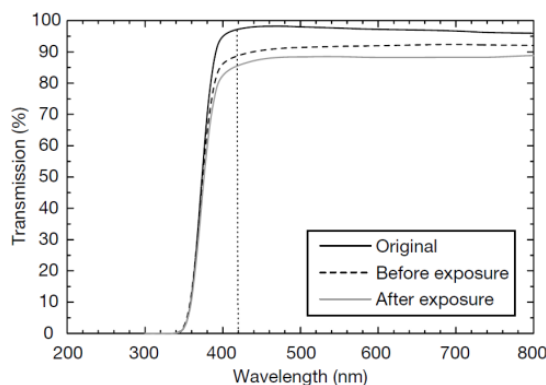


Figure I.19 : Spectres d'absorption UV-visible de films EVA non dégradés et dégradés sous simulateur solaire.⁴²

Coloration inhomogène de l'encapsulant : oxydation

La coloration inhomogène des cellules au cours du temps a permis de mettre en évidence la diffusion dans la cellule de l'air provenant de la face arrière.^{32,35} L'air se propage entre les cellules qui font office de barrière, d'où la différence de couleur. Ainsi, la périphérie de l'encapsulant et les espaces entre les cellules sont de couleur plus claire, le centre restant jaune-brun.^{29,37} Si l'hypothèse de la formation des polyènes est retenue, ces zones claires seraient le résultat du blanchiment des zones brunies par photo-oxydation des polyènes sous l'effet des UV, ce processus se nomme le « photobleaching ». Les zones plus claires présenteraient donc des groupements hydroxyle, liés à la présence des fonctions acide carboxylique. Cette photo-oxydation blanchissant le copolymère brunie pourrait être considérée comme avantageuse. Cependant elle ne l'est pas lorsqu'elle a lieu dans les polymères organiques, car elle les fragilise.²⁹

Délamination et corrosion de l'encapsulant

Le climat humide de certaines régions est une des origines de la dégradation des panneaux photovoltaïques. En effet, le dispositif est le plus vulnérable aux interfaces verre/encapsulant ou encapsulant/face arrière et lorsque l'eau parvient à traverser l'encapsulant pour atteindre les cellules solaires, les conséquences sont importantes quant à l'efficacité du panneau.^{31,43} Ainsi, Peike *et coll.* interprètent leurs résultats par une diffusion de la vapeur d'eau provenant de la face arrière.³⁷ La vapeur d'eau remonte les interfaces entre les cellules pour atteindre finalement la couche supérieure du copolymère à l'interface encapsulant/verre. Malgré les améliorations apportées par des faces arrières composées en Tedlar®, l'humidité diffuse à travers l'EVA jusqu'aux contacts électriques, induisant leur corrosion.⁴⁴

L'eau introduite dans l'encapsulant réagira avec les matériaux sous l'effet du rayonnement UV et des températures élevées provoquant ainsi la délamination. La délamination est une des conséquences de la dégradation de l'encapsulant ainsi que le résultat de la perte d'adhésion entre l'encapsulant et les composants du module photovoltaïque (verre, face arrière et cellules). La délamination est le plus fréquemment

produite dans les régions de climat chaud et humide. Lorsque la température est de 23°C ou de 85°C et l'humidité relative faible, la force adhésive reste identique. En revanche, en augmentant l'humidité relative à 85%, l'adhésion de l'encapsulant au verre diminue au cours du temps.³⁰ Ce phénomène s'explique par la présence des silanes en équilibre avec l'eau dissoute dans l'encapsulant. Ces silanes permettant la réticulation de l'EVA au verre, perdent leur équilibre dans des conditions très humides et rendent ainsi la réticulation très vulnérable. De plus, la présence d'acide acétique augmente la perte d'adhésion en servant de catalyseur pour l'hydrolyse des liaisons siloxanes. Cette perte d'adhésion est également causée par les rayonnements UV.

La perte d'adhésion se démontre par des mesures de force adhésive. Lorsque des modules ont été exposés aux UV pendant 1000h, la force adhésive est passée de 15 à 1 N.mm⁻² du fait de l'énergie du rayonnement UV qui est plus élevée que l'énergie de dissociation de liaison du polymère. Elle a diminué de 15 à 10 puis à 3 N.mm⁻² lorsque les modules ont été placés dans une enceinte à 85°C et 85% d'humidité relative après respectivement 1000h et 2000h. Cette perte est liée à la diffusion de l'eau dans l'encapsulant. Les UV ont par conséquent un effet plus important qu'une température et un taux d'humidité élevés sur la perte d'adhésion entre l'encapsulant et le verre.³⁹ Une seconde étude démontre que sous vieillissement accéléré à 85°C et 85% d'humidité relative, la moitié de la force adhésive est perdue après 1000h.³⁰ Un troisième exemple affirme qu'après seulement 1000h de vieillissement accéléré à 85°C et 85% d'humidité relative, certaines cellules ont été décollées de l'encapsulant et la force adhésive n'était plus que de 31% de sa valeur initiale.⁴⁵

La délamination a également été prouvée par les concentrations en carbone et en impuretés. En effet, il a été démontré qu'à l'interface EVA/cellule, la force adhésive est importante si le taux de carbone est élevé et si le taux en impuretés est faible. Le phosphore et le sodium sont des impuretés, le premier provenant du dopage de la cellule et le second du verre. D'après les analyses de Dhery *et coll.* les concentrations en phosphore et en sodium augmentent au cours du vieillissement, tandis que le taux de carbone diminue. Du titane, de l'argent et de l'étain ont également été trouvés en faible quantité à la surface du copolymère, probablement du fait de la corrosion des contacts.⁴⁵

Autres processus de dégradation de l'encapsulant

D'autres phénomènes de dégradation ont été relatés dans certaines études. Par exemple, de la silice a été détectée dans l'encapsulant, indiquant soit la diffusion de silice provenant du verre dans le copolymère, soit la dégradation des silanes présents dans l'encapsulant.²⁹ Par ailleurs, deux études démontrent que les rayonnements UV et des températures élevées induisent une cristallisation plus importante du copolymère, ce qui modifie ses propriétés mécaniques.^{30,39} En effet, les propriétés mécaniques du copolymère EVA diffèrent entre -40°C et 80°C, du fait des valeurs de température de transition vitreuse et de température de fusion qui sont proches ou dans la gamme de température d'utilisation

d'un panneau solaire. Ainsi, entre 40°C et 60°C le copolymère cristallise ce qui le rend plus rigide. A une température inférieure à -15°C, le copolymère est en dessous de sa température de transition vitreuse (selon les études la T_g de l'EVA varie entre -15°C³⁰ et -40°C⁴⁶), ce qui le rend également très rigide. Bien que les panneaux photovoltaïques soient garantis pour fonctionner dans une gamme de température allant de -40°C à +80°C, des températures limites de -15°C et +40°C devraient être recommandées.³⁰

Pendant la fabrication du panneau photovoltaïque, une étape de lamination suivie d'un traitement thermique sont réalisés, ce qui permet de réticuler l'encapsulant. Afin de connaître l'efficacité de ce traitement, le taux de réticulation a été déterminé, un taux minimum de 65% étant recommandé pour valider le traitement. Pratiquement, la lamination conduit usuellement à un copolymère EVA possédant un taux de réticulation compris entre 80 et 90%.^{30,47} Afin de mettre en évidence toute modification du taux de réticulation au cours du vieillissement, ce taux a été déterminé avant et après 8 ans d'exposition dans le désert du Sahara. Il croît d'environ 1% après exposition.⁴² Cette augmentation est causée par la réticulation naturelle du polymère par le soleil et n'a pas d'influence sur l'efficacité de l'encapsulant.

En plus de toutes les dégradations observées au cours du temps, le procédé de fabrication des panneaux photovoltaïques est également source de problèmes. L'inconvénient principal est dû à la lamination qui nécessite d'être sous vide et à haute température (150°C). Cette lamination requiert plus de 5% de l'énergie totale pour fabriquer et assembler un panneau solaire. Cette étape est donc énergivore et le coût du laminateur est élevé, ce qui incite à concevoir des alternatives à cette étape.⁴⁸

En résumé, le copolymère EVA habituellement employé souffre de ses propriétés mécanique et thermique limitées, de sa perméabilité à l'eau, de la production de composés non désirés, mais également de son processus de fabrication énergivore.

1.3.2.c. Conséquences des dégradations sur l'efficacité des panneaux photovoltaïques

Les différentes dégradations de l'encapsulant, des contacts et de la face arrière induisent une diminution de la puissance fournie par le module (Figure I.20). Un panneau photovoltaïque est qualifié de « mauvais » lorsque sa puissance diminue, quelque soit son environnement, de plus de 30% avant 30 ans, soit de 1% par an.⁴³ Plusieurs études ont été réalisées pour étudier la perte de rendement de conversion photovoltaïque d'un panneau au cours du temps, certaines étant résumées ci-après.

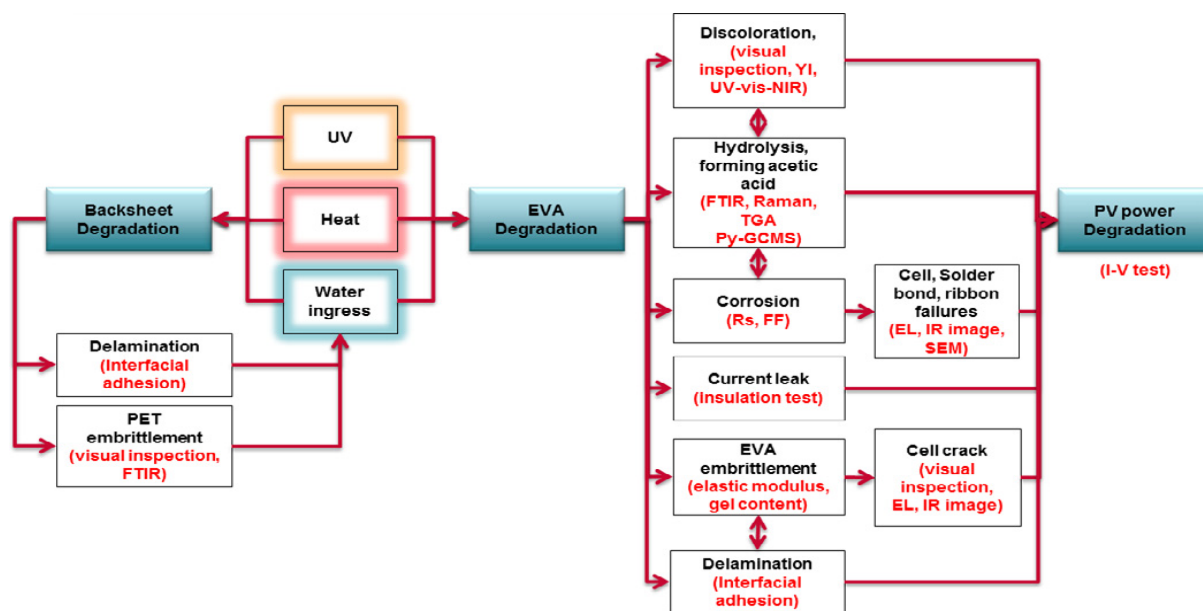


Figure I.20 : Dégradations du module responsables de la diminution de son efficacité.³⁹

Pendant cinq années, 189 modules au silicium polycristallin (avec miroirs) ont été placés dans le désert de Néguev en Israël par Berman *et coll.*⁴⁹ Ces modules sont devenus progressivement jaunes-bruns et ont subi une diminution de puissance de 4% par rapport aux indications du concepteur du panneau après 5 ans. Un tiers des modules ont affiché une puissance inférieure à la puissance minimum garantie par le fabricant. Ainsi, un taux de dégradation moyen de 1% par année a été estimé. Ces mêmes auteurs ont poursuivi leur étude avec deux expériences.⁵⁰ La première a été réalisée sur 60 des modules précédents avec miroirs à concentration ; une diminution moyenne de la puissance maximale a été observée entre cette étude et l'étude précédente (3,4 années) de 4,3%, soit 1,3% par année. Cette baisse de puissance est due à la diminution du courant de sortie. La seconde expérience a été effectuée sur six modules, dont trois avec miroirs et trois sans miroirs. Les résultats des trois premiers modules sont comparables aux résultats des 60 modules précédents : la perte de puissance et de courant de sortie est comprise entre 0,4% et 1,9% par année. En revanche, les modules sans miroirs ont une perte de puissance quasi-nulle. Ces expériences ont permis d'observer une dégradation du module progressive mais non linéaire : le taux de dégradation est très faible voire nul les deux premières années, puis devient de plus en plus important, ce qui se traduit par une coloration progressive au cours du temps, du jaune vers le brun.

Pern *et coll.* ont noté dans les années 90 que la délamination du copolymère EVA avec la face arrière ou le verre, le gonflement de la face arrière causé par la dégradation de l'EVA et l'oxydation et la corrosion des rubans métalliques sont des dégradations récurrentes de différents composants du panneau entraînant une perte de rendement de plus de 40%.³² Le photocourant généré diffère suivant les zones, du fait de la coloration inhomogène de l'encapsulant. Les zones plus sombres produisent ainsi un photocourant 30% plus faible que les zones claires.³²

Enfin, une diminution de la puissance de modules exposés à 85°C et 85% d'humidité relative a été rapportée à partir de 2000h d'exposition.³⁹ En revanche, la puissance des modules exposés à un rayonnement UV est restée constante.

I.4. Optimisation de l'encapsulation

La durée de vie d'un panneau photovoltaïque au silicium étant estimée à 30 ans, l'encapsulant ne doit donc pas subir de dégradations importantes sur cette durée. De nouvelles formulations d'encapsulants ont donc été développées afin de pallier aux problèmes rencontrés avec le copolymère EVA.

I.4.1. Nouvelles conceptions des panneaux photovoltaïques à base de EVA

En 1996, trois solutions pour réduire ou supprimer le brunissement du copolymère ont été proposées par Pern *et coll.*⁴⁰ L'utilisation d'un verre absorbant les UV (filtre), d'un film polymère perméable aux gaz ou une formulation différente de l'encapsulant ont été suggérées. La première solution a consisté à comparer la transmittance optique de nombreux types de verres. Parmi ceux-ci, les verres Corning-213, PPG's Solarphire, et OCLI-350 possédaient les meilleurs filtres UV et diminuaient fortement le brunissement du copolymère. La seconde solution a quant à elle consisté à utiliser les films Tefzel comme film protecteur. Malgré la transparence de ces films aux UV, ils présentaient un intérêt du fait de leur perméabilité à l'oxygène. En effet, en permettant aux gaz de diffuser, les réactions de photoblanchiment ont eu lieu plus facilement et ont ainsi permis d'éliminer les chromophores présents dans l'EVA après l'étape de lamination. La formulation du copolymère a également été modifiée et a permis d'obtenir des transmittances plus élevées dans la gamme des UV tout en augmentant la stabilité aux UV.

Une seconde étude a confirmé que l'utilisation simultanée d'un verre contenant de l'oxyde de cerium, d'un peroxyde ayant un temps de demi-vie moins important et en concentration moindre et d'une face arrière plus perméable à l'air permettait de considérablement diminuer la coloration brune.²⁹ Si les additifs et l'UVA sont également impliqués dans la coloration, le choix de la nature de ces additifs est très important.

Finalement des modifications sur la nature de la face arrière, sur la formulation du verre ou sur la formulation de l'encapsulant ont permis de réduire les phénomènes de dégradation mais sans les éliminer totalement.

I.4.2. Nouveaux types d'encapsulants

Afin de pallier à la diminution de rendement liée aux détériorations de l'encapsulant, des alternatives ont été étudiées en modifiant leur nature dans le cadre du développement des cellules organiques.

1.4.2.a. Encapsulants à base de polysiloxanes

Dans les années 1960 et 1970, lors des premiers développements des panneaux photovoltaïques pour les applications spatiales, un encapsulant à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) était utilisé du fait de ses stabilités thermique et photochimique (Figure I.21).³⁶ Les polysiloxanes ou silicones possèdent de nombreux avantages tels que de bonnes propriétés diélectriques et adhésives, un procédé de fabrication contrôlé (réticulation), un haut degré de pureté, l'absence de contraintes internes, une bonne stabilité thermique, photochimique et à l'ozone. De plus, ce sont des polymères non toxiques. Une comparaison des propriétés des gels de silicone et de celles de l'EVA est fournie dans le Tableau I.5.

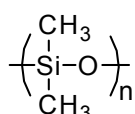


Figure I.21 : Polydiméthylsiloxane (PDMS).

Tableau I.5 : Comparaison entre les propriétés des encapsulants à base de EVA et de silicone.⁵¹

	EVA	Gel de silicone
Gamme de température d'utilisation	-40°C à +80°C	-60°C à +250°C
Résistance aux UV	Faible	Elevée
Durée de vie	25 ans	50 ans
Energie consommée par le laminateur par heure	49 kWh	4,5 kWh
Indice de réfraction	1,482	1,406
Transparence à $\lambda = 360$ nm	8%	90%
Transparence à $\lambda = 400$ nm	62%	92%
Transparence à $\lambda = 600 - 1000$ nm	91%	93%
Agents de corrosion	Acide acétique	Aucun
Module d'élasticité	10,0 N.mm ⁻²	0,006 N.mm ⁻²
Coefficient linéaire de l'expansion thermique	4,0.10 ⁻⁴ K ⁻¹	2,5.10 ⁻⁴ K ⁻¹
Conductivité thermique	0,13 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,18 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Comparés à l'EVA, les polysiloxanes présentent une transparence meilleure avant et après exposition aux UV (140 W.m⁻²) à 85°C et surtout une diminution de transmittance très faible après 1000h d'exposition (Figure I.22). De plus, les silicones ont l'avantage de ne pas former d'acide acétique, substance très corrosive, conduisant ainsi à une plus faible dégradation des rubans métalliques après 1000h. Ces modules perdent seulement 5% de leur puissance en 25 ans et ont une durée de vie supérieure à 50 ans.⁵¹ Des modules installés en 1970 à base de silicone ne présentent aucun brunissement aujourd'hui.⁴⁸ Néanmoins, le

films, ce qui affecte leur transmittance ; ii) diminution de moitié des valeurs d'allongement à la rupture et de contrainte à la rupture après exposition sous UV à 65°C et 50% d'humidité relative pendant seulement 750h, ce qui est à l'origine de fissures ; iii) augmentation de la cristallinité.⁵⁵

Par ailleurs, le polyvinyle butyral est transparent, adhère facilement au verre, aux cellules et à différents plastiques. Il résiste en outre aux UV et aux conditions climatiques.⁵⁴ Néanmoins, le PVB se décolle au cours du temps⁵² et est le polymère le plus fragile parmi ceux cités dans ce paragraphe.³⁶

Les polyuréthanes thermoplastiques sont plus flexibles, plus adhérents et moins sujet au brunissement que le copolymère EVA.⁵⁴ Néanmoins, ils s'hydrolysent plus facilement.³⁶

Un dernier encapsulant organique est à base de polymère perfluoré cyclique (Cytop™).⁵⁴ Ce polymère est transparent, amorphe et possède de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène.⁵³ Ce type d'encapsulant est adéquat pour être utilisé comme film barrière pour les cellules flexibles et imprimables, cependant il reste onéreux.

1.4.2.c. Encapsulants inorganiques

Il existe également quelques encapsulants inorganiques. Ainsi, la transparence, la stabilité thermique, la flexibilité, la faible température de transition vitreuse, le caractère hydrophobe et d'isolant électrique sont les propriétés que possèdent les films fins de silicium et qui font de ces derniers un bon encapsulant inorganique.⁵⁴ Les films fins à base de nitrure de silicium ou d'oxyde d'aluminium sont également classés parmi les encapsulants inorganiques.⁵⁴

1.4.2.d. Encapsulants hybrides organique-inorganique

Des matériaux hybrides organique-inorganique ont été développés comme encapsulants.⁵⁴ Les films ORMOCERS® et les films fins aérogels ORMOSIL conçus par l'Institut Fraunhofer de Würzburg (Allemagne) constituent les exemples les plus performants. Les premiers sont des céramiques modifiées par des composés organiques. La combinaison d'un réseau organique et d'un réseau inorganique permet aux films ORMOCERS® d'avoir une bonne résistance chimique. Ces films sont transparents et ont des propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau suffisantes pour être utilisés comme encapsulants dans des panneaux photovoltaïques. Les films fins ORMOSIL sont constitués de silice modifiée avec des composés organiques. Ils sont transparents, flexibles, superhydrophobes et ils possèdent de bonnes stabilités thermique, mécanique et chimique. Malgré leurs nombreux avantages, le coût de fabrication de ces deux types de film est élevé.

1.4.2.e. Encapsulant à base de triterpènes

Dans la nature, les plantes se protègent avec des cires. Une étude s'est intéressée à la cire qui recouvre sur une épaisseur de 1 à 2 mm le *Geranium Sarcocaulon Patersonii* qui pousse dans le sud du désert de Namibie (Figure I.24).⁵⁶ Cette plante supporte des différences de température importantes, avec 50°C dans la journée et 0°C pendant la nuit, un rayonnement UV puissant direct ou indirect dû au fort pouvoir de réflexion du sable et une salinité élevée. Pour ces raisons, ce modèle biologique a été envisagé comme encapsulant pour panneaux photovoltaïques. Les constituants de cette cire cristalline sont multiples. Trente composés ont ainsi été identifiés comme des triterpènes dont le triterpène lupeol et le triterpène amyryne. De plus, des chaînes aliphatiques longues ont été également détectées. Cette cire diluée dans du cyclohexane a été déposée par dip-coating sur du verre, formant ainsi un film d'épaisseur de 200 nm. Cette couche de cire est transparente, résistante photochimiquement, anti-oxydante. Cette cire a servi d'encapsulant pour des cellules CuInS_2 et aucune diminution de l'efficacité des cellules n'a été observée après une exposition à 85°C et 85% d'humidité relative pendant 1000h. Néanmoins, sa perméabilité importante à la vapeur d'eau et sa faible température de fusion constituent les principales limitations de ce matériau.



Figure I.24 : *Geranium Sarcocaulon Patersonii*.

I.5. Conclusion

Ce premier chapitre bibliographique a mis en évidence la complexité d'un panneau photovoltaïque mettant en jeu différents matériaux, soit actifs (jonction p-n), soit passifs (encapsulant). La durée de vie des modules photovoltaïques est garantie pour être de 30 ans, cependant elle est très dépendante de la stabilité des différents matériaux constituant les modules. Ainsi, de nombreuses dégradations chimiques et photochimiques, notamment liées à l'encapsulant à base d'EVA, ont été observées au cours du temps dans les modules et ont été à l'origine du vieillissement prématuré et de la perte d'efficacité des modules. Dans le second chapitre bibliographique, nous allons montrer comment les matériaux hybrides organique-inorganique pourraient pallier les problèmes engendrés par les encapsulants commerciaux.

I.6. Références bibliographiques

- ¹ Hoffert, M. I.; Caldeira, K.; Benford, G.; Criswell, D. R.; Green, C.; Herzog, H.; Jain, A. K.; Kheshgi, H. S.; Lackner, K. S.; Lewis, J. S.; Lightfoot, H. D.; Manheimer, W.; Mankins, J. C.; Mauel, M. E.; Perkins, L. J.; Schlesinger, M. E.; Volk, T.; Wigley, T. M. L. Advanced Technology Paths to Global Climate Stability: Energy for a Greenhouse Planet. *Science*, **2002**, 298, 981-987.
- ² Legett, L. M. W.; Ball D. A. The Implication for Climate Change and Peak Fossil Fuel of the Continuation of the Current Trend in Wind and Solar Energy Production. *Energy Policy*, **2012**, 41, 610-617.
- ³ De Sousa, L. Olduvai Revisited. **2008**, <http://europe.theoildrum.com/node/3565>
- ⁴ Nel, W. P.; Cooper, C.J. Implications of Fossil Fuel Constraints on Economic Growth and Global Warming. *Energy Policy*. **2009**, 37, 166-180.
- ⁵ Laherrere, J. Fossil Fuels: What Future?. In *Proceedings of the Global Dialogue on Energy Security Workshop*. The dialogue International Policy Institute, China Institute of International Studies, Beijing. <http://oilcrisis.com/laherrere/Beijing20061009.pdf>, 2006.
- ⁶ Shafiee, S.; Topal, E. When Will Fossil Fuel Reserves Be Diminished? *Energy policy*, **2009**, 37, 181-189.
- ⁷ European Commission. World Energy Technology Outlook – 2050 WETO – H₂. Brussels. ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/fp7/energy/docs/weto-h2_en.pdf, 2006.
- ⁸ International Energy Agency. World Energy Outlook. <http://www.worldenergyoutlook.org>, 2010.
- ⁹ Shell. Shell Energy Scenarios to 2050. *Shell*, London. http://www-static.shell.com/static/public/downloads/brochures/corporate_pkg/scenarios/shell_energy_scenarios_2050.pdf, 2008.
- ¹⁰ United Nations. United Nations Framework Convention on Climate Change. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/conveng.pdf>, 1992
- ¹¹ Hoffert, M. I.; Caldeira, K.; Jain, A. K.; Haites, E. F.; Harvey, L. D. D.; Potter, S. D.; Schlesinger, M. E.; Schneider, S. H.; Watts, R. G.; Wigley, T. M. L.; Wuebbles, D. J. Energy Implications of Future Stabilization of Atmospheric CO₂ Content. *Nature*, **1998**, 395, 881-884.
- ¹² Pacala, S.; Socolow, R. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. *Science*, **2004**, 305, 968-972.
- ¹³ Jacobson, M. Z.; Delucchi, M.A. Providing All Global Energy with Wind, Water, and Solar Power, Part I: Technologies, Energy Resources, Quantities and Areas of Infrastructure, and Materials. *Energy Policy*, **2011**, 39, 1154-1169.
- ¹⁴ Delucchi, M.A.; Jacobson, M.Z. Providing All Global Energy with Wind, Water and Solar Power, Part II: Reliability, System and Transmission Costs, and Policies. *Energy Policy*, **2011**, 39, 1170-1190.
- ¹⁵ International Energy Agency. World Energy Outlook. <http://www.worldenergyoutlook.org>, 2011.

- ¹⁶ Petrova-Koch, V.; Milestones of Solar Conversion and Photovoltaics. In *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics*, Petrova-Koch, V., Hezel, R., Goetzberger, A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, Springer Series in Optical Sciences, **2009**, *140*, Chap. 1, 1-5.
- ¹⁷ Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E.D. Solar Cell Efficiency Tables (version 43). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2014**, *22*, 1-9.
- ¹⁸ <http://www.assemblee-nationale.fr>
- ¹⁹ Feltrin, A.; Freundlich, A. Material Considerations for Terawatt Level Deployment of Photovoltaics. *Renewable Energy*, **2008**, *33*, 180-185.
- ²⁰ Roeb, M.; Neises, M.; Monnerie, N.; Sattler, C.; Pitz-Paal, R. Technologies and Trends in Solar Power and Fuels. *Energy Environmental. Sci.*, **2011**, *4*, 2503-2511.
- ²¹ <http://www.nrel.gov/>
- ²² Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M. Dye-sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 242-247.
- ²³ Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-performance Perovskite-sensitized Solar Cells. *Nature*, **2013**, *499*, 316-319.
- ²⁴ Armstrong, S.; Hurley, W. G. A Thermal Model for Photovoltaic Panels under Varying Atmospheric Conditions. *Appl. Therm. Eng.*, **2010**, *30*, 1488-1495.
- ²⁵ Oreski, G.; Wallner, G. M. Aging Mechanisms of Polymeric Films for PV Encapsulation. *Sol. Energy*, **2005**, *79*, 612-617.
- ²⁶ <http://www.dupont.com/>
- ²⁷ <http://www.kynar.com/>
- ²⁸ Czanderna, A.W.; Pern, F.J. Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as a Pottant: a Critical Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1996**, *43*, 101-181.
- ²⁹ Klemchuk, P.; Ezrin, M.; Lavigne, G.; Holley, W.; Galica, J.; Agro, S. Investigation of the Degradation and Stabilization of EVA-based Encapsulant in Field-aged Solar Energy Modules. *Polym. Degrad. Stab.*, **1997**, *55*, 347-365.
- ³⁰ Kempe, M. D.; Jorgensen, G. J.; Terwilliger, K. M.; McMahon, T. J.; Kennedy, C. E.; Borek, T. T. Acetic Acid Production and Glass Transition Concerns with Ethylene-vinyl Acetate Used in Photovoltaic Devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, *91*, 315-329.
- ³¹ Carlsson, T.; Halme, J.; Lund, P.; Konttinen, P. Moisture Sensor at Glass/Polymer Interface for Monitoring of Photovoltaic Module Encapsulants. *Sens. Actuators, A*, **2006**, *125*, 281-287.
- ³² Pern, F. J.; Glick, S. H.; Czanderna, A. W. *EVA Encapsulants for PV Modules: Reliability Issues and Current R&D Status at NREL*, World Renewable Energy Congress: Colorado, 1996, pp 367-370.

- ³³ Glick, S. H.; Pern, F. J.; Watson, G. L.; Tomek, D.; Raaff, J. *Performance Degradation of Encapsulated Monocrystalline-Si Solar Cells upon Accelerated Weathering Exposures*, National Center for Photovoltaics Program Review Meeting: Lakewood, Colorado, 2001.
- ³⁴ Dechthummarong, C.; Wiengmoon, B.; Chenvidhya, D.; Jivacate C.; Kirtikara, K. Physical Deterioration of Encapsulation and Electrical Insulation Properties of PV Modules after Long-term Operation in Thailand. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, *94*, 1437-1440.
- ³⁵ Schlothauer, J.; Jungwirth, S.; Köhl, M.; Röder, B. Degradation of the Encapsulant Polymer in Outdoor Weathered Photovoltaic Modules: Spatially Resolved Inspection of EVA Ageing by Fluorescence and Correlation to Electroluminescence. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, *102*, 75-85.
- ³⁶ Kempe, M. *Overview of Scientific Issues Involved in Selection of Polymers for PV Applications*, 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Seattle, Washington, 2011, 1-6.
- ³⁷ Peike, C.; Kaltenbach, T.; Weiss, K.-A.; Koehl, M. Non-destructive Degradation Analysis of Encapsulants in PV Modules by Raman Spectroscopy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, *95*, 1686-1693.
- ³⁸ Allen, N. S.; Edge, M.; Rodriguez, M.; Liauw, C. M.; Fontan, E. Aspects of the Thermal Oxidation, Yellowing and Stabilization of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer. *Polym. Degrad. Stab.*, **2001**, *71*, 1-14.
- ³⁹ Wang, E.; Yang, H. E.; Yen, J.; Chi, S.; Wang, C. Failure Modes Evaluation of PV Module via Materials Degradation Approach. *Energy Procedia*, **2013**, *33*, 256-264.
- ⁴⁰ Pern, F. J.; Glick, S. H.; Czanderna, A. W.; DeBlasio, R. *Alternative PV Module Encapsulation Materials and Schemes*, AIP Conference Proceedings, 1996, *353*, 569-580.
- ⁴¹ Pern, F.J.; Glick, S. H. *Accelerated Exposure Tests of Encapsulated Si Solar Cells and Encapsulation Materials*, National Center for Photovoltaics Program Review Meeting: Colorado, 1998.
- ⁴² Agroui, K.; Belghachi, A.; Collins, G.; Farenc, J. Quality Control of EVA Encapsulant in Photovoltaic Module Process and Outdoor Exposure. *Desalination*, **2007**, *209*, 1-9.
- ⁴³ McMahon, T. J. Accelerated Testing and Failure of Thin-film PV Modules. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **2004**, *12*, 235-248.
- ⁴⁴ Huyberegts, G.; Frisson, L. In Situ Formation of Humidity-sensitive Devices for the Evaluation of Solar Panel Encapsulations. *Sens. Actuators, B*, **1995**, *26-27*, 308-311.
- ⁴⁵ Dhere, N. G.; Pandit, M. B. *Study of Delamination in Acceleration Tested PV Modules*, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference: Munich, Germany, 2001, 572-575.
- ⁴⁶ Cuddihy, E. F.; Coulbert, C. D.; Liang, R. H.; Gupta, A.; Willis, P.; Baum, B. Applications of Ethylene Vinyl Acetate as an Encapsulation Material for Terrestrial Photovoltaic Modules. DOE/JPL/1012-87, **1983**.
- ⁴⁷ Chernev, B. S.; Hirschl, C.; Eder, G. C. Non-Destructive Determination of Ethylene Vinyl Acetate Cross-Linking in Photovoltaic (PV) Modules by Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, **2013**, *67*, 1296-1301.

- ⁴⁸ Dross, F.; Labat, A.; Perez Lopez, M. A.; Perez Lopez, M. A.; Raudez, R.; Bruce, A.; Kinne, S.; Komp, R. Vacuum-free, Cost-effective, Developing-country-material-available Solar Cell Encapsulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, *90*, 2159-2166.
- ⁴⁹ Berman, D.; Biryukov, S.; Faiman, D. EVA Laminate Browning after 5 Years in a Grid-connected, Mirror Assisted, Photovoltaic System in the Negev Desert: Effect on Module Efficiency. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, *36*, 421-432.
- ⁵⁰ Berman, D.; Faiman, D. EVA Browning and the Time-dependence of I-V Curve Parameters on PV Modules with and without Mirror Enhancement in a Desert Environment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1997**, *45*, 401-412.
- ⁵¹ Poulek, V.; Strebkov, D. S.; Persic, I. S.; Libra, M. Towards 50 Years Lifetime of PV Panels Laminated with Silicone Gel Technology. *Sol. Energy*, **2012**, *86*, 3103-3018.
- ⁵² Muirhead, I. J.; Hawkins, B. K. *An Assessment of Photovoltaic Power in the Telstra Network*, Annual Conference of the Australian and New Zealand Solar Energy Society: Hobart, Tasmania, November 29 - December 1, 1995.
- ⁵³ Granstrom, J.; Swensen, J. S.; Moon, J. S.; Rowell, G.; Yuen, J.; Heeger, A. J. Encapsulation of Organic Light-Emitting Devices Using a Perfluorinated Polymer. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 193304, 1-3.
- ⁵⁴ Ahmad, J.; Bazaka, K.; Anderson, L. J.; White, R. D.; Jacob, M. V. Materials and Methods for Encapsulation of OPV: a Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2013**, *27*, 104-117.
- ⁵⁵ Oreski, G.; Wallner, G. M. Evaluation of the Aging Behavior of Ethylene Copolymer Films for Solar Applications under Accelerated Weathering Conditions. *Sol. Energy*, **2009**, *83*, 1040-1047.
- ⁵⁶ Reuther, C.; Rojas-Chapana, J.; Fiechter, S.; Tributsch, H. The Protective Triterpene Layer of the Desert Plant *Sarcocaulon Patersonii*: A Bionic Model for Innovative PV Encapsulation? *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, *91*, 1350-1360.

Chapitre II : Etude bibliographique - Matériaux hybrides organique/inorganique

Dans le chapitre précédent, les différentes voies de dégradation de l'encapsulant à base de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) ont été exposées. Garantissant la cohésion et la protection du module, l'encapsulant occupe un rôle primordial dans un panneau photovoltaïque, sa stabilité régissant notamment la durée de vie des modules qui doit être garantie sur une période de 30 ans. Les phénomènes de dégradation observés dans le cas de l'EVA ont conduit au projet de cette thèse qui consiste à concevoir des membranes hybrides organique-inorganique en y introduisant des résines terpéniques dans le but de remplacer l'encapsulant à base d'EVA. L'approche proposée consiste à incorporer dans une matrice polymère/résine des charges minérales, afin d'améliorer les propriétés de la matrice. En effet, une charge est une substance inerte qui lorsqu'elle est ajoutée à un polymère, va modifier les propriétés de ce dernier telles que les propriétés optiques, thermiques, mécaniques, électriques. Dans ce chapitre une étude bibliographique sur les charges minérales, les matrices organiques et sur les films hybrides organique-inorganique est présentée.

II.1. Charges minérales

De nombreuses charges minérales peuvent être envisagées comme composante inorganique dans un matériau hybride. La silice et l'argile présentant les avantages d'être non toxiques et abondantes sur Terre, seules ces deux types de charges minérales sont décrits dans ce chapitre.

II.1.1. Particules et nanoparticules de silice

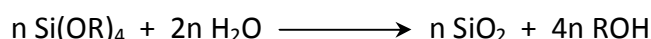
De nombreuses méthodes de synthèse existent pour former des particules de silice. Cependant, les voies de « chimie douce » telle que la voie sol-gel sont généralement privilégiées pour préparer des matériaux hybrides organique-inorganique de manière à préserver l'intégrité de la composante organique. Par conséquent, nous présentons dans ce qui suit le concept de procédé sol-gel et ses applications pour l'obtention de particules de silice et de matériaux hybrides organique-inorganique.

II.1.1.a. Définition du procédé sol-gel

Tout d'abord, le terme de sol-gel a été instauré par Graham en 1864.¹ Un sol est une suspension colloïdale de particules solides de taille comprise entre 2 et 200 nm dans un liquide.² Ces particules sont de petite taille, afin que les forces dispersives dominent les forces gravitationnelles. Par ailleurs, un gel est défini comme un réseau solide d'oxyde gonflé par un solvant obtenu à partir d'un sol. Le premier procédé sol-gel a été réalisé par Ebelmen en 1846, qui a obtenu un verre transparent à partir du tétrachlorure de silicium (SiCl_4) et d'un alcool. Environ un siècle après cette découverte, dans les années 1930, Geffcken et Berger ont observé que les alcoxydes métalliques pouvaient être utilisés comme précurseurs dans les réactions sol-gel pour former des films d'oxydes.³ Graham a quant à lui proposé que l'eau piégée dans le gel de silice pouvait être remplacée par des solvants organiques et a ainsi donc confirmé qu'un gel consiste en un réseau solide ayant une certaine porosité.

Plusieurs théories ont été proposées au cours des années 30 pour décrire la structure d'un gel, la théorie de Hurd, selon laquelle un gel de silice consiste en un squelette polymérique d'acide silicique renfermant une phase liquide continue, ayant été acceptée comme la plus réaliste.

Le procédé sol-gel met en jeu une polymérisation inorganique en solution de précurseurs tels que des alcoxydes métalliques constitués d'un atome métallique relié à des ligands. Le précurseur le plus commun pour former un réseau de silice est le tétraéthoxysilane connu également sous le nom de tétraéthylorthosilicate (TEOS). En milieu aqueux, le procédé sol-gel consiste en une hydrolyse et une condensation des alcoxydes. Ces réactions se poursuivent jusqu'à former une solution d'oligomères de taille comprise entre 2 et 200 nm, c'est-à-dire un sol. A partir de la condensation des particules d'un sol, il est possible d'obtenir un réseau de silice gonflant en présence du solvant ce qui conduit à la formation d'un gel. La réaction bilan de la formation de silice est décrite en Équation II.1.



Équation II.1 : Réaction bilan de la formation de silice à partir d'alcoxydes.

Lorsque le solvant piégé dans le gel est évaporé, le volume du réseau rétrécit et un gel sec nommé xérogel est obtenu (Figure II.1). Lorsque le séchage a lieu dans des conditions supercritiques, le réseau ne rétrécit pas et un aérogel est alors formé. Les xérogels et les aérogels peuvent être utilisés pour préparer des céramiques denses. Par ailleurs, lorsque le gel est traité thermiquement à haute température des poudres sont obtenues par frittage. Néanmoins, l'intérêt principal du procédé sol-gel réside dans la possibilité d'élaborer facilement des films fins d'oxyde.³

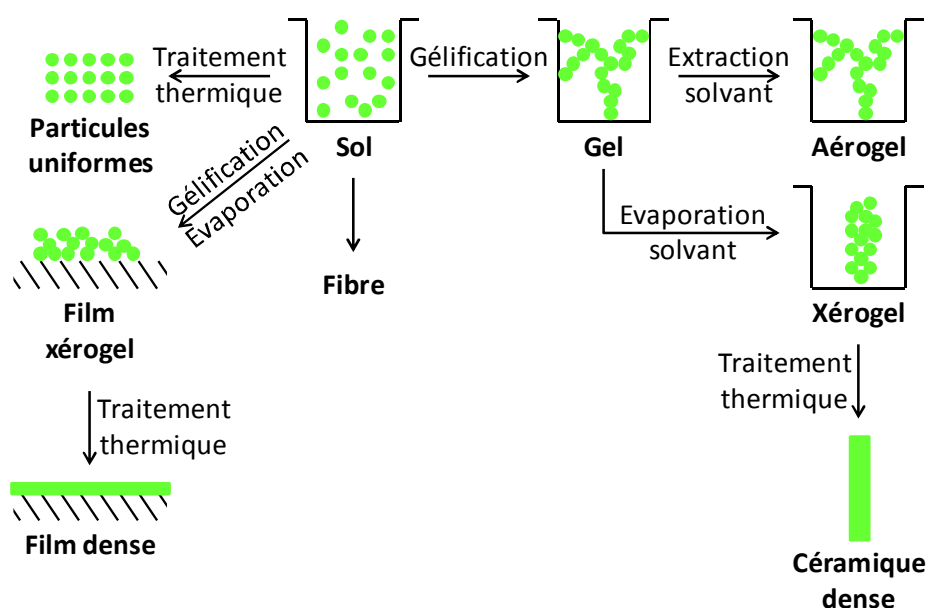
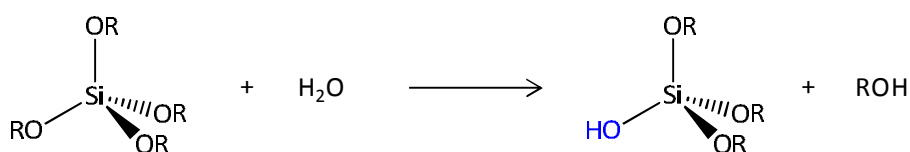


Figure II.1 : Procédé sol-gel.

Du fait de sa simplicité et de la grande variété de mise en forme offerte par le procédé sol-gel, les sols et les gels ainsi obtenus ont été utilisés dans de nombreux domaines de la chimie tels que les matériaux pour l'énergie nucléaire, les céramiques, les colorants, les plastiques, les verres et les membranes.

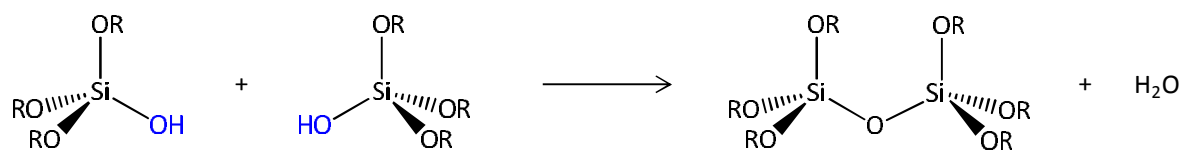
II.1.1.b. Hydrolyse et condensation des alcoxysilanes

Le mécanisme de formation de particules de silice à partir d'alcoxysilanes par la voie sol-gel met en jeu les étapes suivantes. Tout d'abord, l'hydrolyse de l'alcoxysilane consiste à convertir les fonctions alcoxydes en fonctions hydroxyles plus réactives (Équation II.2).



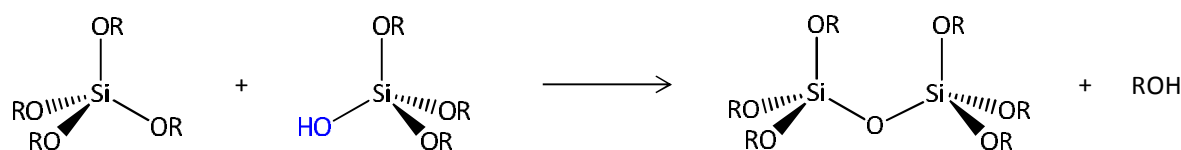
Équation II.2 : Hydrolyse d'un alcoxysilane.

Puis, deux réactions de condensation entrent en compétition. La première met en jeu deux alcoxysilanes partiellement ou totalement hydrolysés qui se lient ensemble pour former un pont oxo ($-\text{O}-$) entre deux atomes de silicium. Cette réaction de condensation, libérant ainsi une molécule d'eau, est nommée oxolation (Équation II.3).



Équation II.3 : Réaction d'oxolation (réaction de condensation).

Un pont oxo est également formé avec la seconde réaction de condensation, nommée alcoxolation, qui se produit entre un alcoxysilane non hydrolysé et un alcoxysilane hydrolysé conduisant à la libération d'une molécule d'alcool (Équation II.4).



Équation II.4 : Réaction d'alcoxolation (réaction de condensation).

Ces réactions d'hydrolyse et de condensation sont compétitives^{4,5} et très souvent catalysées soit par un acide soit par une base. La catalyse acide favorise la formation d'un gel, tandis que la catalyse basique a tendance à former un sol stable.

II.1.1.c. Méthode dite de « Stöber »

- **Croissance des particules de silice**

La croissance de la silice s'effectue en plusieurs étapes : étape d'induction, étape de nucléation, étape d'accumulation des nucléi (ou germes) pour former de petites particules et finalement croissance de ces petites particules en entités plus larges. Deux modèles différents ont été proposés pour expliquer la formation et la croissance des particules. Le premier de Bogush *et coll.* définit la croissance comme le résultat de l'agrégation des grosses particules avec des petites particules.^{6,7,8} Le second introduit par Matsoukas et Gulari considère la nucléation comme étant la réaction entre deux alcoxysilanes hydrolysés et la croissance comme étant le résultat de l'addition de molécules au germe formé par polymérisation.⁹

La formation de particules de silice monodisperses en taille et de diamètre supérieur à 800 nm est très difficile à réaliser en une seule étape. En effet, l'augmentation de la concentration en TEOS permet d'obtenir des particules de plus grande taille, mais très souvent en présence d'une seconde population.⁶ Par conséquent, un protocole en deux étapes minimum a été mis en place par Bogush *et coll.* afin de former des particules de silice monodisperses de taille importante.⁶ La première étape de ce protocole consiste à réaliser une solution de germes par la méthode de « Stöber ». Les ajouts d'alcoxysilane et d'eau à la solution de germes constituent la seconde étape et permettent la croissance des germes. Cette seconde étape peut être répétée avec la solution nouvellement obtenue, jusqu'à l'obtention de particules de la taille souhaitée. Cette méthode améliore la monodispersité et permet un meilleur contrôle de la taille.

- **Travaux de Stöber, Fink et Bohn**

En 1968, Stöber *et coll.* ont développé une synthèse permettant de contrôler la croissance de particules de silice sphériques et de taille uniforme par hydrolyse-condensation d'alcoxysilanes en milieu aqueux/alcoolique et basique par ajout d'hydroxyde d'ammonium.¹⁰ Des particules de silice en suspension de 50 nm à 2 µm de diamètre ont ainsi été obtenues en moins d'une heure.

La taille, la forme et la distribution en taille des nanoparticules dépendent de nombreux paramètres tels que la nature et la concentration de l'alcoxysilane, la nature du solvant, la concentration en eau, la nature et la concentration en catalyseur, la température et la proportion molaire d'eau par rapport à l'alcoxysilane.

Ainsi, dans les travaux de Stöber, plusieurs solvants ou mélanges de solvants ont été testés : méthanol, éthanol, n-propanol et n-butanol. Plus la chaîne carbonée du solvant est longue plus la réaction est lente, plus la taille des particules est importante et plus elles sont polydisperses en taille. En revanche, la combinaison équimolaire méthanol-butanol a permis d'obtenir de grosses particules de taille quasiment uniformes. La nature de l'alcoxysilane a

également une influence sur la vitesse et la taille des particules. Une tendance similaire a été observée, plus la chaîne carbonée du groupement alcoyle est longue, plus la réaction est lente et plus les particules sont grosses. De plus, lorsque la réaction a été réalisée sans catalyseur, la silice obtenue présente une forme indéfinie, ce qui implique que le catalyseur joue un rôle sur la morphologie des particules. En outre, plus la concentration en catalyseur est importante, plus la taille des particules est élevée.

Ainsi, la méthode dite de « Stöber » est la synthèse de billes de silice à partir du TEOS dans un milieu eau/alcool et catalysée par NH_3 . Cette méthode, dont les conditions sont facilement modulables (et contrôlables) est la plus utilisée lorsqu'il s'agit de préparer de la silice par voie sol-gel.¹¹ En effet, le contrôle précis des paramètres de réaction (concentration en précurseur, nature du solvant et du catalyseur, température,...) permet de réaliser la synthèse de billes de silice de taille uniforme dans une gamme comprise entre 50 nm et plusieurs microns. Ainsi, de nombreux travaux ont porté sur l'étude systématique des différents paramètres régissant la taille des particules de silice, des particules de taille uniforme et de forme parfaitement définie étant utilisées dans de nombreux domaines tels que les pigments, les céramiques, la catalyse et la chromatographie. Par ailleurs, l'obtention de particules de taille nanométrique (particules ayant au minimum une dimension inférieure à 100 nm) conduit à des aires spécifiques importantes, ce qui confère de nouvelles propriétés à ces particules.¹² Par conséquent, les nanoparticules connaissent un intérêt grandissant pour les industries high-tech telles que la microinformatique, les biotechnologies, la formulation de médicaments....

Dans ce qui suit, nous détaillerons l'influence des différents paramètres de la réaction sol-gel sur la taille des particules, les tendances observées pouvant varier d'une étude à l'autre.

- **Influence de la nature du solvant**

La polarité du solvant influe significativement sur la formation des particules. Ainsi, plus la constante diélectrique du solvant, généralement un alcool, est élevée, plus l'énergie de répulsion entre particules de silice prédomine sur les forces attractives de Van der Waals. Les solvants de plus faible constante sont en effet utilisés dans le but de former de grosses particules de silice.^{5,11,13} Par exemple Wang *et coll.* ont synthétisé des particules de 11, 53, 484 et 1740 nm respectivement dans le méthanol ($\epsilon = 32,6$), l'éthanol ($\epsilon = 24,3$), le propanol ($\epsilon = 20,1$) et le butanol ($\epsilon = 17,8$).¹³ Néanmoins, l'éthanol est le solvant le plus utilisé dans la littérature.

Par ailleurs, la réaction sol-gel a été réalisée dans des solvants organiques tels que le tétrahydrofurane ou le diméthoxyéthane, ce qui a permis d'obtenir des particules de diamètre compris entre 18 et 174 nm selon les conditions expérimentales.¹⁴

- **Influence de la concentration et du débit du TEOS**

Dans leurs travaux pionniers, Stöber *et coll.* indiquent que la concentration en alcoxyasilane a peu d'influence sur la taille des particules. Néanmoins, des études ultérieures ont démontré que plus la concentration en TEOS est importante, plus la taille des particules augmente^{11,13} et plus leur polydispersité en taille croît.^{13,15} Par ailleurs, une autre étude indique que le diamètre des particules augmente jusqu'à une concentration en TEOS de 0,8 mol.L⁻¹, puis décroît pour des concentrations supérieures.¹⁵ De plus, cette étude rapporte que les particules de silice sont agrégées et présentent une large distribution en taille lorsque la concentration en alcoxyasilane est très élevée (Figure II.2).

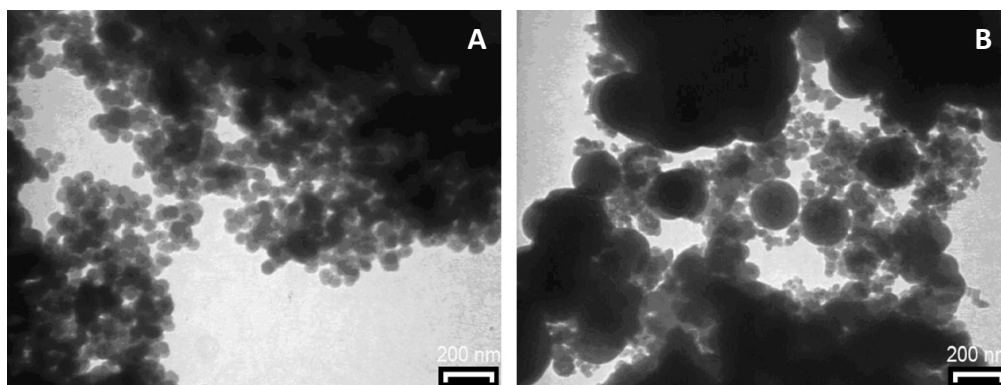


Figure II.2 : Images de microscopie électronique en transmission de particules de silice synthétisées dans des conditions similaires mais avec une concentration en TEOS de (A) 0,13 mol.L⁻¹ et (B) 1,65 mol.L⁻¹.¹⁵

Dans la littérature, le réactif est parfois ajouté petit à petit au cours de la réaction (semi-batch). La taille des particules est influencée par le débit d'introduction de l'acoxysilane. Ainsi, plus le débit est élevé, plus la taille des particules diminue, mais plus les particules sont polydisperses en taille.^{16,17} Par exemple, pour des débits de 0,005, 0,05 et 0,5 mL.min⁻¹, des tailles de particules respectives de 1820, 1330 et 635 nm ont été mesurées.¹⁷

Enfin, l'utilisation du TEOS dans la synthèse de type « Stöber » permet d'obtenir de la silice pure. Le TEOS peut également être remplacé dans ces synthèses par des organotrialkoxyxilanes tels que vinyltriéthoxysilane (VTES) conduisant à des particules hybrides organique-inorganique.¹⁸

- **Influence de la concentration en eau**

Tout d'abord, Wang *et coll.* et Rao *et coll.* ont montré que la taille des particules augmente puis diminue avec l'augmentation de la quantité en eau.^{13,19} En revanche, une troisième étude, où les ultrasons ont été utilisés, démontre que la taille augmente avec la concentration, mais ne rediminue pas à plus forte concentration en eau.^{11,16} Par ailleurs, la distribution en taille des particules est plus étroite, i.e. monodisperse, lorsque la concentration en eau augmente.^{13,15}

- **Influence de la proportion $[H_2O]/[alcoxysilane]$**

Plus la proportion $[H_2O]/[alcoxysilane]$ est élevée, plus les particules sont larges.¹⁶ Cependant, cette tendance est fortement dépendante des conditions de synthèse. Ainsi, la tendance inverse a été observée par Rahman *et coll.* lorsqu'une activation aux ultrasons a été employée tout au long de la synthèse.¹⁵

- **Influence de la concentration et du débit du catalyseur NH_3**

La concentration en catalyseur régit les cinétiques de l'hydrolyse et de la condensation de l'alcoxysilane. Plus la concentration en NH_3 est élevée, plus les réactions sont rapides^{11,13,15,16} et plus l'étape de nucléation est courte.¹³ De plus, les ions hydroxydes OH^- interagissent avec la surface des particules, ce qui permet de stabiliser la solution de particules par répulsion statique, rendant les forces attractives de Van der Waals négligeables.¹¹ Ainsi, Wang *et coll.* ont observé une augmentation de la taille des particules qui deviennent plus uniformes lorsque la quantité en NH_3 augmente.¹³ Cette augmentation de taille avec la concentration en NH_3 a également été observée par Rahman *et coll.* et Park *et coll.* (Figure II.3).^{15,16} En revanche, l'utilisation des ultrasons conduit à un effet inverse. Ainsi, dans les travaux de Rao, la taille passe de 242 à 31 nm lorsque la concentration en NH_3 est multipliée par 10.¹⁹ Enfin, dans une autre étude, il a été observé que le diamètre des particules augmentait, passant par un maximum puis diminuait lorsque la concentration en NH_3 était augmentée.¹¹

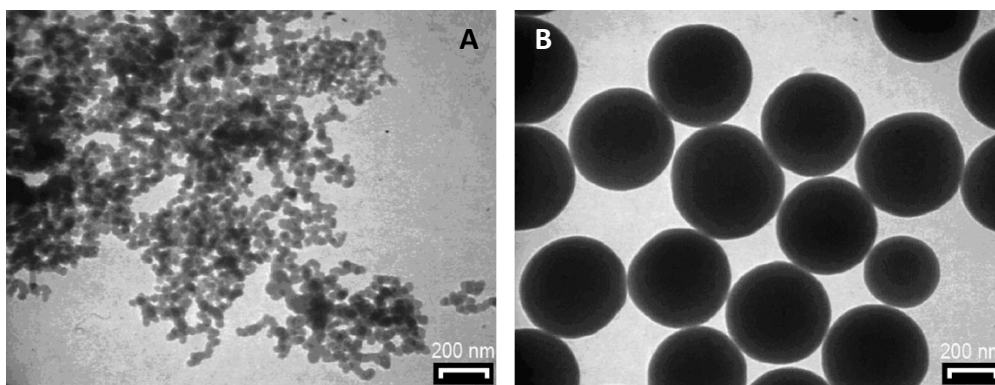


Figure II.3 : Images de microscopie électronique en transmission des particules de silice synthétisées dans les mêmes conditions mais avec une concentration en NH_3 de (A) $0,78 \text{ mol.L}^{-1}$ et (B) $5,27 \text{ mol.L}^{-1}$.¹⁵

Dans certaines études, l'ammoniaque a été ajouté au goutte à goutte dans la solution d'alcoxysilane.^{15,20} A faible débit, le diamètre des particules et la distribution en taille sont respectivement plus faible et plus étroite.

- **Influence de la température, du temps de réaction et du mode opératoire**

La température a des conséquences sur la formation des billes de silice. En effet, plus la température de réaction est élevée, plus les particules croissent rapidement et plus la

vitesse de nucléation est importante, ce qui entraîne une inhibition de la croissance des germes. Dans de nombreux travaux plus la température est élevée, plus la taille des particules est faible.^{6,11,13,15,16} Ainsi, des tailles de 249, 231 et 161 nm ont été obtenues respectivement à 20, 40 et 60°C.¹³ Les particules sont plus uniformes avec une température de réaction élevée.^{6,15,16} Néanmoins, si la température est trop importante (65°C), un phénomène d'agrégation a été observé, la solubilité des alcoxysilanes et les collisions entre particules étant plus importantes à plus haute température.¹⁵

La formation des particules dépendra également du temps de réaction. En effet, plus le temps de réaction est important, plus la croissance des particules a le temps de se produire et donc plus la taille des particules est élevée.¹³

L'ordre d'introduction des réactifs influence également la taille des particules. Ceci a été mis en évidence par Jafarzadeh *et coll.* lors de la synthèse de nanoparticules de silice selon trois modes opératoires décrits en Figure II.4.²⁰ Le diamètre des nanoparticules formées est croissant en passant du mode A avec $10,6 \pm 1,4$ nm, au mode B avec $13,8 \pm 1,7$ nm et enfin au mode C avec $14,9 \pm 1,6$ nm.

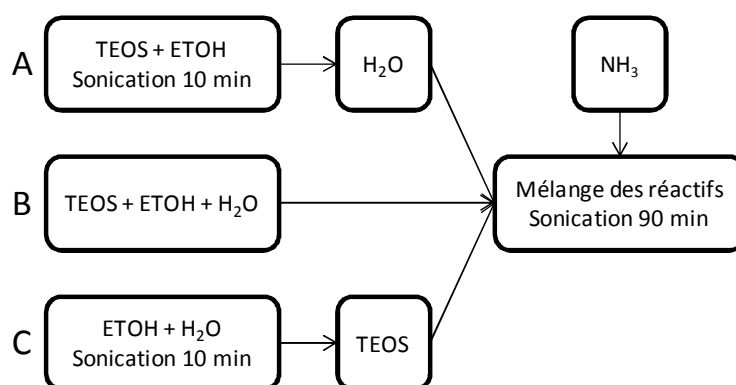


Figure II.4 : Trois modes opératoires de type sol-gel possibles menant à des diamètres de particules de silice différents.²⁰

II.1.1.d. Synthèse de silice avec des électrolytes

Les électrolytes anioniques ont été utilisés dans le but de diminuer la taille des particules de silice. En effet, la présence d'électrolytes augmente la charge à la surface des particules, ce qui induit la formation de particules plus petites du fait de la force répulsive qui existe entre elles.^{21,22}

Des électrolytes tels que NaOH, NaCl, NaI, KCl, CsCl ou CsI ont été testés.²¹ D'une manière générale, la taille des particules diminue fortement lorsque de très faibles concentrations en électrolytes sont employées. En effet, les tailles varient entre 17,5 et 30 nm pour des concentrations optimales comprises entre $1 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. En outre, cet effet est d'autant plus important que l'électronégativité des cations est forte. Ainsi le cation Na⁺ a permis d'obtenir des diamètres plus faibles comparés aux diamètres obtenus avec les cations K⁺ et Cs⁺. Les anions Cl⁻ et I⁻ ont quant à eux eu un effet plus important sur le

diamètre que les ions hydroxydes OH^- . L'électrolyte le plus favorable pour obtenir des particules de petites tailles est NaI, leur taille passant de 34,3 nm sans électrolyte à 17,5 nm en présence de NaI. Cependant, les cations peuvent devenir une source de contamination conduisant à des inconvénients pour certaines applications.

Afin d'éviter tout risque de contamination par les cations, des sels d'ammonium (NH_4Br , NH_4Cl , NH_4I , NH_4NO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ont été employés dans le procédé sol-gel.²² Des diamètres de $20,5 \pm 3,5$ nm, $21,4 \pm 3,7$ nm, $24,5 \pm 4,2$ nm, $29,9 \pm 6,0$ nm et $34,1 \pm 29,3$ nm ont été obtenus avec respectivement NH_4Br , NH_4I , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 et NH_4Cl (Figure II.5) Quelque soit la nature de l'anion, la taille des particules a été diminuée entre 73% et 78%, les particules obtenues étant plus monodisperses en taille qu'en l'absence d'électrolyte.

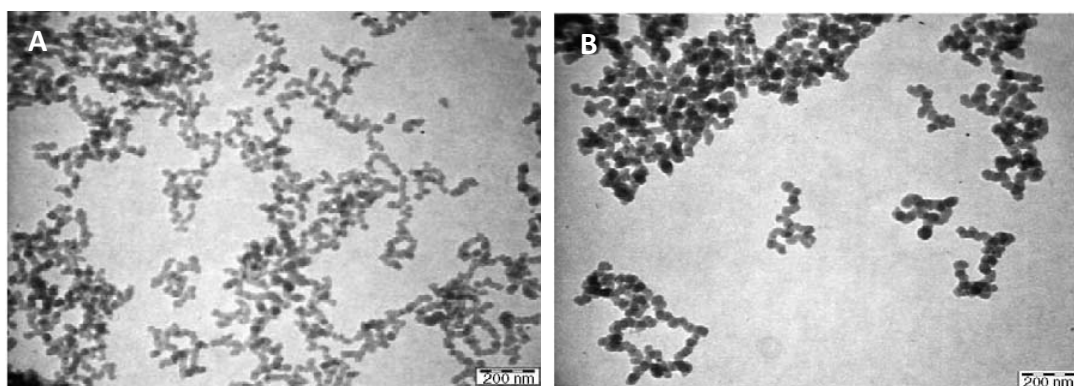


Figure II.5 : Images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules de silice synthétisées en présence de (A) NH_4Br et (B) NH_4I .²²

II.1.1.e. Synthèse de silice par microémulsion inverse

Les microémulsions inverses sont des microgouttelettes d'eau dispersées dans l'huile et stabilisées à l'aide d'un tensio-actif. Le tensio-actif est une molécule qui possède à la fois une partie hydrophile (polaire) et une partie hydrophobe (apolaire). Le tensio-actif se situe à l'interface des deux phases ce qui limite la nucléation et la croissance des particules et permet ainsi de contrôler les réactions. Yanagi *et coll.* ont été les premiers en 1986 à exploiter les gouttelettes d'eau des microémulsions inverses comme microréacteurs pour synthétiser des nanoparticules de silice selon le procédé sol-gel. En effet, le TEOS soluble dans la phase lipidique peut diffuser à travers la couche de tensio-actif et être hydrolysé à l'interface huile/eau.^{23,24,25} Les produits de l'hydrolyse sont amphiphiles, ce qui implique que la condensation de ces produits et donc la réalisation de la nucléation et de la croissance des particules se font dans les gouttelettes d'eau. Suite à ces premiers résultats démontrant la possibilité de synthétiser des particules de silice de taille nanométrique, des études complémentaires ont été réalisées.

Ainsi, des billes de silice microporeuses d'environ 10 nm de diamètre ont été synthétisées par voie sol-gel en utilisant l'Aerosol-OT (AOT) et l'isooctane comme respectivement tensio-actif anionique et phase organique.²³ Des nanoparticules sphériques, monodispersés en taille et de taille comprise entre 34 nm et 70 nm ont été également

obtenues à partir d'une microémulsion cyclohexane/hydroxyde d'ammonium et du tensio-actif non ionique Igepal CO-520 (Figure II.6).^{24,26} Des nanoparticules bien ordonnées ont ainsi été obtenues du fait de la présence du tensio-actif. Des synthèses de microparticules ont également été effectuées dans des émulsions stabilisées par des tensio-actifs non ioniques et catalysées par HCl ce qui a permis de préparer des particules de diamètre moyen de 10 μm .^{27,28} Ces particules de silice de taille importante peuvent être employées comme phase stationnaire en chromatographie, application nécessitant des tailles de particules comprises entre 1 μm et 50 μm .

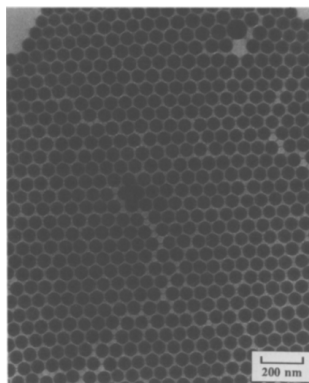


Figure II.6 : Image de microscopie électronique à balayage de nanoparticules de silice obtenues selon le procédé sol-gel via une microémulsion inverse Igepal CO-520/cyclohexane/ NH_4OH .²⁴

II.1.1.f. Synthèse de silice avec des acides aminés

La biologie et la nature inspirent très souvent la chimie. Ainsi, du fait de leur capacité à pouvoir s'auto-assembler, des protéines, des peptides, des enzymes, voire des virus ont été utilisés en chimie. Des acides aminés, le plus souvent la L-lysine et la L-arginine, ont été ainsi exploités pour former des nanoparticules sphériques de silice auto-assemblées.^{29,30,31,32} La formation de silice a été réalisée selon la méthode de « Stöber » en remplaçant l'hydroxyde d'ammonium par des acides aminés. La L-lysine et la L-arginine ont trois rôles : i) elles catalysent l'hydrolyse du TEOS, ii) elles permettent de contrôler la taille des particules à l'aide des groupements amines des acides aminés qui interagissent avec les silicates pendant la croissance et iii) elles ordonnent les particules avec les liaisons hydrogènes entre les acides aminés.

Des nanoparticules de taille uniforme de 12 nm et espacées de 3 nm ont ainsi été produites par Yokoi *et coll.* avec de la L-lysine (Figure II.7). Des nanoparticules de 23 nm ont été synthétisées à partir d'un mélange équimolaire de L-lysine et de L-arginine.²⁹ D'autres auteurs rapportent la formation de nanoparticules sphériques de diamètre compris entre 5 et 8 nm en présence de L-lysine.³⁰

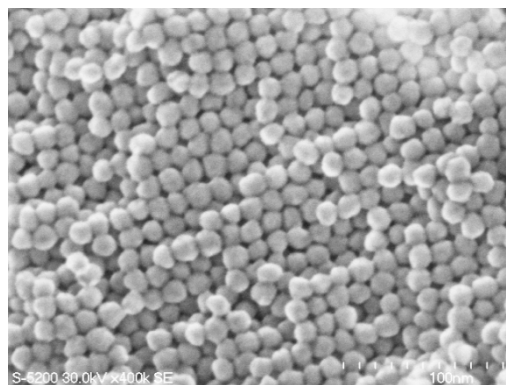


Figure II.7 : Image de microscopie électronique à balayage de nanoparticules de 12 nm de diamètre et séparées de 3 nm obtenues avec la L-lysine.²⁹

II.1.2. Argiles

Les argiles sont des composés issus du sol terrestre, omniprésents à la surface de la Terre.³³ Les argiles se présentent sous la forme d'une poudre fine composée d'agrégats plus ou moins agglomérés. Ces agrégats de taille comprise entre 100 nm et 10 μm sont constitués de minéraux argileux tels que les phyllosilicates. Les argiles sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les céramiques, les nanocomposites, la biologie, la catalyse et l'agriculture.

II.1.2.a. Structure des argiles phyllosilicates

Les phyllosilicates représentent une grande famille de minéraux qui peut être définie comme un empilement de feuillets ou de couches d'environ 1 nm d'épaisseur.^{34,35} Deux types de minéraux argileux existent, les types 1 : 1 et 2 : 1. Le premier type est composé d'une feuille de tétraèdres de silicium et d'une feuille d'octaèdres d'hydroxyde de magnésium ou d'hydroxyde d'aluminium. Le type 2 : 1 est constitué d'une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. La Kaolinite, la Serpentine et la Halloysite sont des argiles de type 1 : 1, tandis que le talc, la Montmorillonite, la Saponite, la Sépiolite et la Vermiculite sont des minéraux argileux de type 2 : 1 (Figure II.8). La distance entre les feuillets est nommée l'espace inter-feuillets ou espace interfoliaire. Des substitutions isomorphiques peuvent avoir lieu sur les sites octaédriques et ainsi remplacer les ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} ou Li^+ , ou sur les sites tétraédriques, remplaçant les ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} . Des charges négatives sont alors générées par ces substitutions. Des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) s'intercalent dans l'espace inter-feuillets pour contrebalancer la charge négative. Ces ions apportent le caractère hydrophile des phyllosilicates, mais garantissent également l'empilement des feuillets.

La Montmorillonite de formule $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ est une argile largement utilisée du fait de sa riche chimie d'intercalation. Elle est composée d'agrégats de taille comprise entre 0,1 μm et 10 μm , qui sont eux-mêmes composés de particules primaires constituées d'environ huit feuillets superposés. Ces particules primaires ont une hauteur

comprise entre 80 Å et 100 Å et un diamètre de 300 Å. L'épaisseur des feuillets de la Montmorillonite est comprise entre 9,6 Å et 10 Å.³³

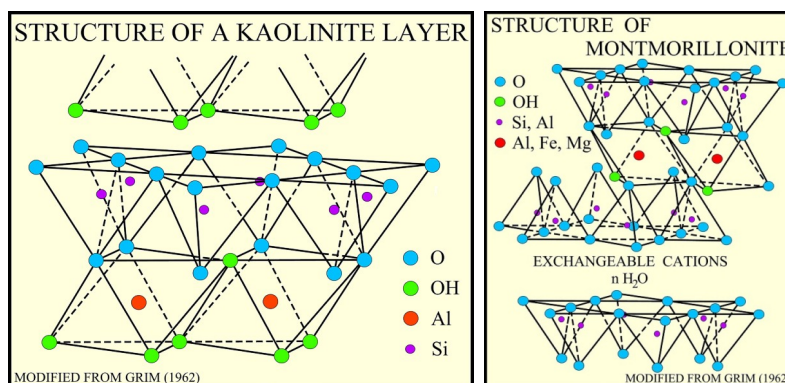


Figure II.8 : Structures de la Kaolinite de type 1 : 1 et de la Montmorillonite de type 2 : 1.³⁶

II.1.2.b. Propriétés des argiles

Les argiles possèdent trois atouts majeurs : i) elles possèdent une aire spécifique importante du fait de leur structure en couches, favorisant les phénomènes de gonflement et de délamination ; ii) elles sont constituées de petites particules de taille sub-micrométrique ; iii) elles sont chargées naturellement, ce qui implique de fortes interactions électrostatiques.³⁴ Les argiles sont donc facilement dispersables. De plus, les argiles sont très actives chimiquement. Les différents sites actifs proviennent des silanols et des aluminols présents à la surface des particules, des liaisons pendantes, des substitutions isomorphiques et des cations qui peuvent être échangés.

II.1.2.c. Exfoliation des argiles

Dès la connaissance de la structure et des propriétés des argiles, celles-ci ont été modifiées afin de les utiliser dans des domaines d'applications variés (pharmaceutique, traitement des eaux usées,...). Par exemple, des argiles ont été modifiées par exfoliation.

Dans les argiles, des ions alcalino-terreux, tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont intercalés entre les feuillets. L'exfoliation consiste alors à remplacer ces ions par des entités plus volumineuses en intercalant entre les feuillets de gros ions ou de grosses molécules (tensio-actif, acide aminé), permettant ainsi d'augmenter l'espace inter-feuillets.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'exfoliation de la Montmorillonite par des alkylammonium.³⁷ En effet, les argiles sont hydrophiles, par conséquent la substitution des cations intercalés par des tensio-actifs cationiques d'alkylammonium permet de rendre plus hydrophobes les argiles et ainsi de les incorporer plus facilement dans des matrices organiques. La tête cationique de la molécule d'alkylammonium interagit avec la surface chargée négativement des argiles, tandis que la chaîne carbonée de l'alkylammonium s'étend dans l'espace inter-feuillets. Les argiles ont également été modifiées par des alkylphosphonium.³⁸

Les polymères tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont également été employés pour exfolier des argiles.^{39,40} Ces argiles ainsi modifiées et chargées négativement agissant comme des électrolytes ont été capables d'adsorber des cations métallo-organiques ou organiques tels que le tris(2,2'-bipyridyl)ruthénium(II) et le bleu de méthylène.³⁹ Elles ont été également utilisées pour gélifier les électrolytes mis en jeu dans les cellules solaires à colorant. Leur association avec des liquides ioniques ont permis d'augmenter le rendement de conversion des cellules de 6,58% à 7,77%.⁴⁰

II.2. Matrice polymère

La majorité des matrices organiques met en jeu des polymères organiques. Dans ce qui suit, après de brefs rappels sur les principales familles de polymères, nous décrirons plus en détails les propriétés et les applications de l'alcool polyvinylique (PVA), polymère filmogène utilisé pour ses propriétés barrières. Enfin, nous présenterons quelques généralités sur les résines terpéniques.

Dans le cadre du projet, des matériaux ayant des propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène élevées sont recherchés afin de protéger les cellules solaires des conditions extérieures. Par conséquent, il est indispensable de choisir judicieusement la matrice polymère pour obtenir les propriétés désirées. Ainsi, différents films plastiques présentant des perméabilités faibles ont été développés en tant que barrière de protection dans des domaines d'applications différents tels que les emballages alimentaires, les modules solaires et les dispositifs électroniques souples (LCDs, OLEDs).⁴¹

II.2.1. Les principaux polymères

Plusieurs types de polymères existent : les thermodurcissables, les thermoplastiques, les élastomères et les élastomères thermoplastiques.

- Les thermodurcissables résultent de la réticulation de macromolécules sous l'effet de la chaleur, de la pression et de produits chimiques. Ils possèdent une organisation tridimensionnelle, sont rigides et ne ramollissent plus lors d'un chauffage ultérieur, le phénomène étant irréversible. Une bonne tenue thermique, des résistances mécanique et électrique élevées et une bonne rigidité constituent les principales propriétés d'un thermodurcissable. Les polyépoxydes et le polysiloxane sont des polymères thermodurcissables.

- Les thermoplastiques sont des polymères amorphes ou semi-cristallins linéaires plus ou moins ramifiés et non réticulés. Ils sont malléables à une certaine température et sont rigides à température ambiante, mais contrairement aux thermodurcissables, ces propriétés sont réversibles. Etant non réticulés, ces polymères peuvent être recyclés en les chauffant, et présentent les avantages d'être léger (faible densité), bon marché, de bonne usinabilité et recyclable. Les principaux exemples de thermoplastiques sont le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène, le polyester, le

polyvinyle de chlorure, les polyamides, le polyéthylène téréphtalate et le polyméthacrylate de méthyle.

- Les élastomères sont des polymères thermodurcissables ou thermoplastiques. Ils ont des propriétés élastiques élevées et sont par conséquent déformables, ces propriétés étant réversibles. Ces polymères présentent une résistance à la rupture élevée, une absorption des chocs importante et ont une longévité non négligeable. Le caoutchouc, la silicone, le polybutadiène et le polyisoprène font partie des élastomères.
- Enfin, les thermoplastiques élastomères sont issus de la combinaison d'un élastomère et d'un thermoplastique.

Les polymères proviennent du charbon, du gaz naturel et aujourd'hui, principalement du raffinage du pétrole.⁴²

Pour réaliser des membranes hybrides flexibles barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène, les polymères thermoplastiques transparents ayant une bonne tenue mécanique sont recherchés. Par conséquent, les principaux polymères thermoplastiques utilisés dans les emballages et leurs propriétés sont détaillés dans le Tableau II.1 et la Figure II.9.

Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques de quelques polymères : PEHD = polyéthylène haute densité, PEBD = polyéthylène basse densité, PS = polystyrène, PP = polypropylène, PA = polyamide, PVC = chlorure de polyvinyle, PVDC = chlorure de polyvinylidène, EVOH = copolymère éthylène-alcool vinylique, PAN = polyacrylonitrile. F = Faible, M = Moyen, B = Bon, E = Excellent, R = Rigide, S = Souple, T = Transparent et O = Opaque.^{42,43}

Polymère	Barrière			Résistance		Rigidité	Transmission de la lumière
	O ₂	CO ₂	H ₂ O	Choc	Traction		
PEHD	F	F	E	E	B	SR ou R	O
PEBD	F	F	B	E	E	S	O
PS	F	F	M	M/F	B	R	T
PP	F	F	E	B/M	B	SR ou R	T ou O
PA 6	B	B	F	E	M	R	T
PA amorphe	E	B	M	E	M	R	T
PVC	B	B	B	B/F	B	R	T
PVDC	E	B	E	F	B	S	T
EVOH	E	E	M	M	B	S	O
PAN	E	E	M	M	M	R	-

Les polymères présentant à la fois une bonne résistance aux chocs et à la traction sont le polyéthylène de haute densité (PEHD) ou de basse densité (PEBD), le polypropylène (PP) et le polychlorure de vinyle (PVC). Ces polymères, mis à part le PEBD, sont rigides. Le PEHD et le PP ont par ailleurs une très bonne tenue thermique.

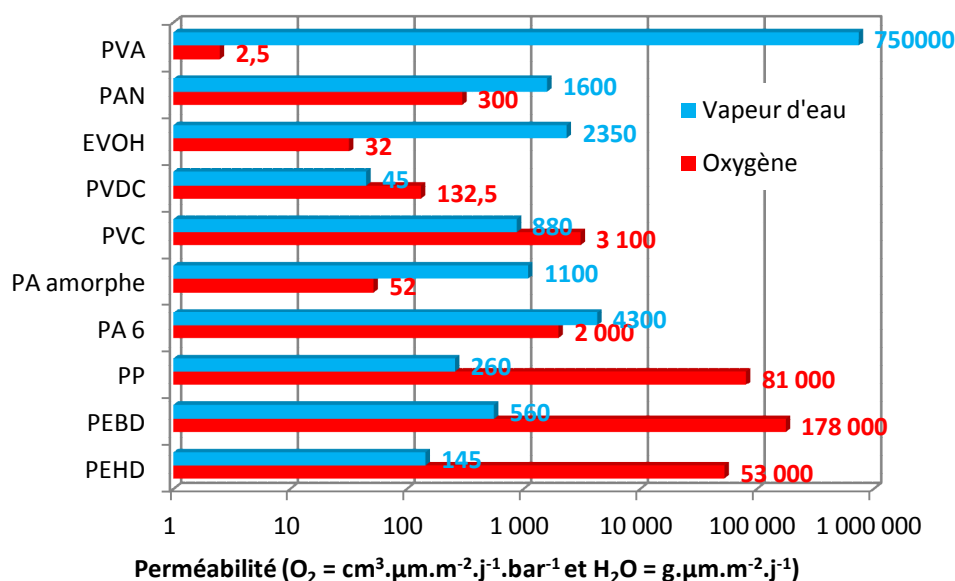


Figure II.9 : Perméabilités à l'oxygène (23°C, 0% d'humidité relative) et à la vapeur d'eau (38°C, 90% d'humidité relative) de quelques polymères.⁴² PEHD = polyéthylène haute densité, PEBD = polyéthylène basse densité, PP = polypropylène, PA = polyamide, PVC = chlorure de polyvinyle, PVDC = chlorure de polyvinylidène, EVOH = copolymère éthylène-alcool vinylique, PAN = polyacrylonitrile, PVA (alcool polyvinylique).

Le chlorure de polyvinylidène (PVDC) est le seul copolymère imperméable à la fois à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Le polyacrylonitrile (PAN), le copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH) et le polyamide (PA) amorphe présentent une très bonne imperméabilité à l'oxygène, mais sont sensibles à la vapeur d'eau. En revanche, le PEHD et le PP ont une bonne imperméabilité à la vapeur d'eau mais sont très perméables à l'oxygène.

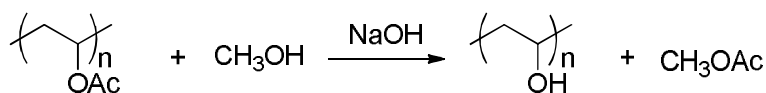
Enfin, tous ces films polymères sont transparents sauf le PE et l'EVOH.

II.2.2. L'alcool polyvinylique (PVA)

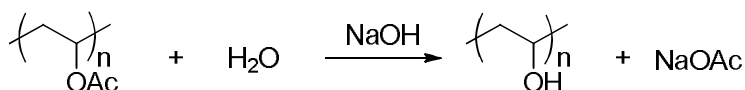
Les polymères cités ci-dessus et utilisés dans les films d'emballages flexibles ne sont pas biodégradables ce qui conduit à des problèmes environnementaux lorsqu'ils sont jetés. Pour cette raison, il est nécessaire de développer des plastiques biodégradables tels que l'alcool polyvinylique (PVA). De plus, le PVA est un thermoplastique filmogène et transparent présentant des propriétés barrières à l'oxygène intéressantes (2,5 cm³.µm.m⁻².j⁻¹.bar⁻¹, à 23°C et 0% d'humidité relative).⁴² Ses principales voies d'obtention et propriétés sont décrites dans les paragraphes suivants.

II.2.2.a. Formation du PVA

L'alcool polyvinylique a été préparé pour la première fois par Hermann et Haehnel en 1924. La synthèse a été réalisée en hydrolysant l'acétate de polyvinyle dans l'éthanol en présence d'hydroxyde de potassium. Aujourd'hui, le méthanol ou l'eau et l'hydroxyde de sodium ou un acide sont également utilisés (Équation II.5 et Équation II.6). Selon le degré d'hydrolyse, l'acétate de polyvinyle (PVAc) est soit totalement hydrolysé (Figure II.10 (A)), soit partiellement hydrolysé (Figure II.10 (B)).^{44,45}



Équation II.5 : Synthèse de l'alcool polyvinylique par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle en présence de méthanol et d'hydroxyde de sodium.⁴⁶



Équation II.6 : Synthèse de l'alcool polyvinylique par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle en présence d'eau et d'hydroxyde de sodium.⁴⁶



Figure II.10 : Formules du PVA : (A) PVA pur (PVAc totalement hydrolysé) et (B) PVA avec des résidus acétates (PVAc partiellement hydrolysé).⁴⁵

Quelques impuretés ont été observées dans le PVA telles que l'acétate de sodium, l'acétate de méthyle ou le méthanol.

II.2.2.b. Propriétés du PVA

Les propriétés du polymère telles que sa masse molaire, sa solubilité, sa flexibilité, sa résistance à l'étirement et sa force d'adhésion dépendent de son degré d'hydrolyse, du catalyseur (acide ou alcalin) utilisé pour l'hydrolyse et de la longueur de l'acétate de polyvinyle, réactif initial.⁴⁵ Le PVA est soluble dans l'eau à une température de 80-90°C et insoluble dans les solvants organiques. Ce polymère est filmogène, car il est possible d'obtenir des films de PVA très réguliers en évaporant l'eau des solutions de PVA, ces films étant très transparents. Par ailleurs, ce polymère possède une résistance aux graisses et aux flexions, une bonne tenue mécanique, de bonnes propriétés adhésives, barrières à l'oxygène ($2,5 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ à 23°C et 0% d'humidité relative⁴²) et au dioxyde de carbone. De plus, ce polymère est biodégradable, du fait de sa solubilité dans l'eau et de sa dégradation en acide acétique par des microorganismes naturels ou synthétiques par voie enzymatiques (oxydase et hydrolase).^{45,47} Il est également facile à préparer, biocompatible et surtout non toxique. La production peu coûteuse du PVA vient s'ajouter aux avantages cités ci-dessus.⁴⁷

II.2.2.c. Applications du PVA

L'alcool polyvinylique est utilisé depuis les années 30 dans plusieurs domaines d'applications quotidiennes.^{45,48,49} Aux Etats-Unis, le PVA est majoritairement utilisé dans l'industrie du textile en tant qu'agent fixant et agent de finition et peut être retrouvé dans des vêtements de protection dégradables, sacs à linge pour hôpitaux, chiffons, draps, couvertures et produits d'hygiène physiologique. Il est également exploité par l'industrie agroalimentaire en tant qu'agent de liaison ou barrière à l'humidité, par exemple dans les

emballages de viande. Ainsi, le PVA protège les aliments de l'humidité, de l'oxygène et des contaminants extérieurs tout en conservant le goût et les odeurs des aliments. Le PVA est employé dans les applications médicales : patchs transdermiques, solutions ophtalmologiques et formulations de comprimés (enveloppe biologique du médicament). En particulier, les membranes de PVA permettent le contrôle de la libération du médicament par voie orale. Les membranes polymères sont aussi exploitées pour la pervaporation du mélange eau/éthanol.⁵⁰ Plus la surface du PVA est hydrophile, plus le facteur de séparation est important et par conséquent la vapeur d'eau traverse plus facilement la membrane.

II.2.2.d. Application du PVA dans les encapsulants de modules photovoltaïques

Avec sa capacité à former des films très transparents, ses propriétés barrières à l'oxygène, et sa stabilité thermique (dégradation à des températures $> 130^{\circ}\text{C}$),⁴⁷ le PVA semble un bon candidat pour protéger les panneaux photovoltaïques. Gaume *et coll.* ont étudié le comportement de membranes PVA après 6000h de vieillissement accéléré à une lumière comparable aux conditions extérieures ($\lambda > 300\text{ nm}$) et à 60°C .⁵¹ Sous atmosphère inerte, seule une légère déshydratation a été observée dans les membranes PVA de $25\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, ce qui révèle une forte stabilité des membranes dans ces conditions. En revanche, en présence d'oxygène, le PVA a été oxydé, même si aucune coloration n'a été détectée. Ainsi, la transmittance des membranes a été légèrement diminuée entre 300 et 500 nm, et les formations d'acides carboxyliques (en majorité), de cétones, de lactones, d'anhydrides et d'esters ont été détectées. Néanmoins, cette photo-oxydation s'est produite en surface ($5\text{ }\mu\text{m}$) et que très légèrement en profondeur du fait des très bonnes propriétés barrières à l'oxygène du PVA. Ainsi, Gaume *et coll.* ont validé l'utilisation du PVA dans un encapsulant multicouches organique-inorganique dans lequel la couche inorganique apporterait les propriétés barrières à la vapeur d'eau, que le PVA ne possède pas.

II.2.3. Résines terpéniques

Dans le but de former et d'utiliser des films barrières biodégradables et/ou plus écologiques, de nombreux films ont été réalisés à partir de résines terpéniques.

II.2.3.a. Formation des résines terpéniques (polyterpènes)

De nombreux terpènes ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) existent tels que le pinène, le terpinène ou le limonène (Figure II.11).

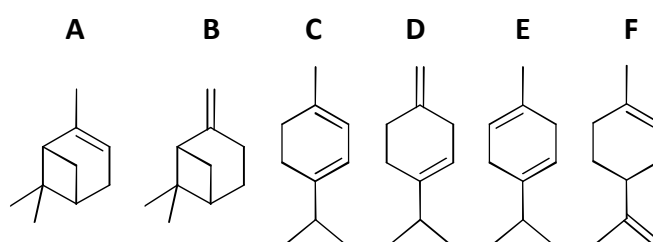


Figure II.11 : Structures de quelques terpènes communs, (A) α -pinène, (B) β -pinène, (C) α -terpinène, (D) β -terpinène, (E) γ -terpinène et (F) limonène.

Ces terpènes sont des molécules naturelles produites en continu et en grande quantité généralement par des pins. La première référence sur les résines terpéniques date de 1789 avec la polymérisation de térébenthine en présence d'acide sulfurique. Les résines terpéniques sont des résines d'hydrocarbures de faible masse molaire préparées par polymérisation cationique ou copolymérisation de terpènes (Figure II.12).⁵² Dans le cas de l' α -pinène, les catalyseurs usuellement utilisés pour polymériser les terpènes sont des acides de Lewis tels que le chlorure d'aluminium (AlCl_3) ou le trifluorure de bore (BF_3). Ces catalyseurs présentant plusieurs inconvénients du fait de leur caractère très corrosif, non réutilisable et non respectueux de l'environnement, de nombreux efforts concernent le développement de nouveaux catalyseurs aussi efficaces et non toxiques. Ainsi, des catalyseurs solides acides ont été utilisés, et, plus récemment, des liquides ioniques dérivés d'acide de Lewis (tels que le $[\text{EtOCOCH}_2\text{-mim}]\text{Cl-AlCl}_3$) ont été employés avec succès. Ces derniers catalyseurs sont notamment non toxiques, stables thermiquement, inflammables, et surtout ils sont recyclables au minimum 5 fois sans perte de leur activité catalytique.⁵³

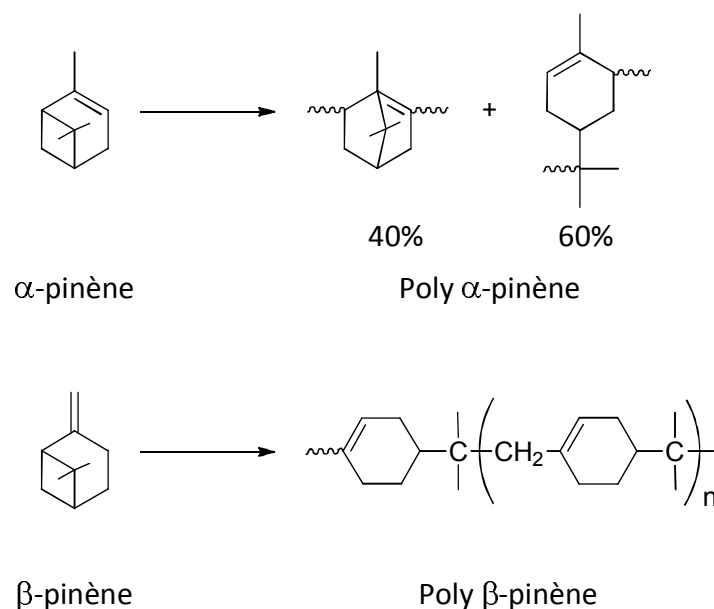


Figure II.12 : Structures chimiques des polypinènes.⁵⁴

II.2.3.b. Propriétés des résines terpéniques

La faible masse molaire avec une faible distribution constitue la propriété la plus importante des résines terpéniques car elle permet d'utiliser ces résines dans les adhésifs.⁵² Les différentes propriétés des résines sont un fort pouvoir adhésif, une bonne solubilité dans de nombreux solvants, de bonnes résistances à la chaleur et à la lumière, de bonnes propriétés barrières à l'humidité et surtout leur faible toxicité.^{52,53,54,55} De plus, ces résines se comportent comme des fluides newtoniens, leur viscosité varie rapidement avec la température.⁵²

II.2.3.c. Applications contenant de la résine terpénique

Les résines terpéniques sont utilisées comme résines tackifiantes dans la composition des adhésifs. En utilisant ces résines, il est inutile d'utiliser une source de chaleur, l'humidité ou un solvant pour que les adhésifs adhèrent fortement à la plupart des surfaces sous l'effet d'une légère pression.⁵²

Des films acide polylactique (PLA)/résine terpénique ont été réalisés pour les utiliser comme films biodégradables et barrières à l'humidité. En effet, l'acide polylactique est biodégradable mais possède des propriétés barrières à l'humidité faibles. En revanche, ces propriétés ont été améliorées en incorporant 1 à 10% en masse de polyterpène dans le PLA. De plus, les films PLA/polyterpène ont une bonne tenue mécanique et sont recyclables. Grâce à ces propriétés, les films PLA/polyterpène peuvent être employés dans de nombreuses applications telles que les emballages alimentaires dans lesquelles les films PLA seuls ne pouvaient pas être utilisés.⁵⁶

Par ailleurs, de la résine terpénique hydrogénée a été ajoutée (2,5 à 7,5% en masse) à de la benzoïne et à un mélange de polymère constitué de polyphénylène éther (PPE) et de deux copolymères blocs pour former des films utilisés dans les emballages alimentaires, ou par l'industrie pharmaceutique. L'ajout de résine terpénique a permis d'obtenir des films résistants à la chaleur et aux impacts tout en conservant la transparence des films polymères.⁵⁷

II.2.3.d. Les résines terpéniques de DRT

Une oléorésine, définie comme étant la sécrétion naturelle d'un conifère, est constituée d'une huile essentielle volatile et d'une résine non volatile.⁵⁸ Dans le cas de l'oléorésine du pin, l'essence de térébenthine correspond à l'huile essentielle et la colophane à la résine. La colophane est une résine diterpénique composée de 20 atomes de carbone et d'une fonction acide carboxylique. De petites quantités de composés neutres (terpènes) et acides sont également observées dans la composition de la colophane. La formule de la colophane la plus commune est $C_{20}H_{30}O_2$. Les acides résiniques issus du pin peuvent être classés selon leur squelette carboné en quatre catégories : abiétane, pimarane, isopimarane et labdane (Figure II.13).

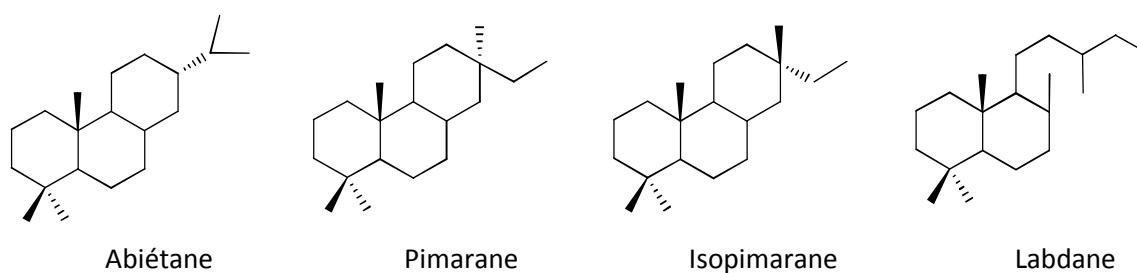


Figure II.13 : Squelettes des principaux acides résiniques issus du pin.⁵⁸

Les pins sont différents de par leur teneur en acide de type abiétique comparée à leur teneur en acide de type pimarique. Les pins français contiennent environ 36% d'acide abiétique contre environ 10% d'acide pimarique. Les acides résiniques de la colophane comportent majoritairement le squelette abiétique.

Le plus souvent les acides résiniques (ceux du groupe abiétique) possèdent deux doubles liaisons conjuguées, la différence entre eux résidant dans la position de ces doubles liaisons (Figure II.14).

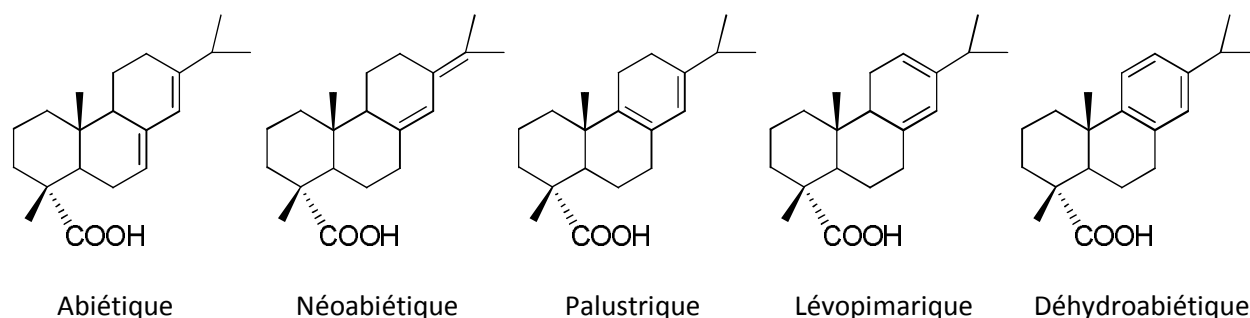


Figure II.14 : Acides résiniques communs issus du pin appartenant à la catégorie des abiétanes.⁵⁸

Les résines en dispersion aqueuse fournies par la DRT sont des esters de colophane, ester de glycérine dismuté et ester de glycérine hydrogéné.⁵⁹ L'estérification de la colophane est un procédé simple ouvrant sur un grand nombre d'applications. Les esters de colophanes sont obtenus par la réaction de la colophane avec des alcools (méthanol, éthylène glycol, diéthylène glycol, pentaérythritol, etc.) avec ou sans catalyseur, à température élevée (260 - 280°C) et sous gaz inerte. Une autre méthode consistant à réaliser la réaction à 30 - 40°C en présence d'un sel d'ammonium quaternaire et d'un composé organique halogéné a également été élaborée. Les esters d'acides résiniques peuvent aussi être obtenus par la réaction de diazoalkylation ou par éthoxylation. L'ester de glycérine est un des esters les plus importants et est le plus utilisé pour les revêtements protecteurs. Il est très filmogène et possède des propriétés barrières à l'humidité.

Les résines sont instables à l'air car elles s'oxydent très facilement et prennent une coloration jaune. Cette instabilité est due à la présence des doubles liaisons conjuguées des acides résiniques, les liaisons doubles non conjuguées étant moins réactives. La colophane peut être stabilisée en supprimant ces doubles liaisons conjuguées par hydrogénation. L'ester de colophane hydrogéné de couleur plus claire est très résistant à l'oxydation par l'air et peut donc être employé dans les revêtements protecteurs, dans les adhésifs et les plastifiants. Notons que ces résines sont également sensibles au rayonnement solaire.

La polymérisation des acides résiniques se réalise à des températures élevées et en présence d'acides forts (acide sulfurique, etc.).

II.3. Films hybrides organique-inorganique

Les percées technologiques récentes ainsi que la demande croissante en nouveaux matériaux présentant de nouvelles fonctionnalités ont été à l'origine du développement des matériaux hybrides organique-inorganique.⁶⁰ En effet, les propriétés des matériaux plastiques ou métalliques existants ne suffisaient pas à répondre aux propriétés requises par certaines applications émergentes. En revanche, les synergies entre les propriétés de composantes organique et inorganique permettent d'obtenir des matériaux possédant de nouvelles fonctions ou d'améliorer les performances. Une voie largement explorée pour obtenir des matériaux hybrides consiste à incorporer des particules, des fibres ou des lamelles dans une matrice.

II.3.1. Définition et synthèse des matériaux hybrides organique-inorganique

Les matériaux hybrides sont généralement définis comme étant des matériaux constitués de deux entités mélangées à l'échelle nanoscopique.⁶⁰ La combinaison d'une entité organique et d'une entité inorganique conduit à des matériaux hybrides organique-inorganique pouvant être classés dans deux grandes catégories selon la nature des interactions entre les composantes. Ainsi, dans les hybrides de classe I, les interactions entre la phase organique et la phase inorganique sont faibles (Van der Waals, liaisons hydrogène, électrostatiques), tandis qu'elles sont fortes dans les hybrides de classe II (covalentes ou iono-covalentes). Lorsqu'une des deux entités est de taille nanométrique (1 à 100 nm), le terme nanocomposite peut être employé. Ainsi les nanoparticules, les nanobâtonnets, les nanotubes de carbone, les macromolécules et les feuillets d'argile dispersés dans une matrice polymère sont des nanocomposites. Les nanocomposites et les hybrides de taille moléculaire présentent des interfaces organique-inorganique plus importantes que les composites de taille plus élevée, ce qui conduit à de nouvelles propriétés.

Différentes méthodes de synthèse ont été mises au point pour élaborer des matériaux hybrides organique-inorganique, en particulier la voie pas à pas (ou « nanobuilding blocks » approach) et la méthode directe mettant en jeu la formation *in situ* d'un ou des deux réseaux (organique et/ou inorganique). La première approche consiste à mélanger des entités organique et inorganique préformées, comme par exemple des nanoparticules fonctionnalisées par des fonctions organiques. L'avantage de cette voie est la non modification structurale de l'unité de départ. En revanche, la voie *in situ* consiste à mélanger directement les précurseurs afin qu'ils réagissent ensemble. Les matériaux obtenus par cette voie ont une structure multi-dimensionnelle, bien différente de l'unité moléculaire. Cette nouvelle structure dépend des conditions de réaction et de la nature des précurseurs, ce qui implique un contrôle des paramètres de synthèse afin d'obtenir la structure souhaitée et par conséquent les propriétés désirées.

II.3.2. Avantages des matériaux hybrides organique-inorganique

L'avantage le plus évident des matériaux hybrides organique-inorganique est d'associer les propriétés de chaque entité ; les synergies les plus intéressantes sont obtenues par association de matériaux organiques et inorganiques aux propriétés très différentes (Tableau II.2). Par exemple, les polymères renforcés par des éléments inorganiques sont des matériaux légers ayant une bonne tenue mécanique. En outre, la possibilité d'obtenir de nouvelles propriétés chimiques, mécaniques et physiques en modifiant seulement la composition du matériau hybride constitue un avantage certain. Ainsi, il est possible d'augmenter les propriétés mécaniques en augmentant la teneur en entité inorganique, ou d'élaborer un matériau plus hydrophobe en augmentant la teneur du composant le plus hydrophobe.

Tableau II.2 : Comparaison des propriétés des composés organique et inorganique classiquement utilisés dans les matériaux hybrides.⁶⁰

Propriétés	Organique : polymère	Inorganique : SiO ₂ , oxyde de métal de transition
Nature des liaisons	Covalente Van der Waals Hydrogène	Ionique Iono-covalente
T_g	Faible (-120°C à +200°C)	Elevée (>>200°C)
Stabilité thermique	Faible (< 350°C - 450°C)	Elevée (>> 100°C)
Densité	0,9 - 1,2	2,0 - 4,0
Indice de réfraction	1,2 - 1,6	1,15 – 2,7
Propriétés mécaniques	Elasticité Plasticité Caoutchouteux	Dureté Solidité Fragilité
Caractère hydrophile/hydrophobe	Hydrophile	Hydrophile
Perméabilité	Hydrophobe ± perméable aux gaz	Faible perméabilité aux gaz
Propriétés électroniques	Isolant à conducteur Propriétés redox	Isolant au semi-conducteur Propriétés redox Propriétés magnétiques Difficile pour les poudres
Mise en œuvre du procédé	Facile	Facile pour les revêtements sol-gel

Outre leurs propriétés intéressantes, la combinaison de deux matériaux peut faciliter la mise en œuvre du procédé de fabrication. Par exemple, du fait de la teneur en composante organique plus importante, les matériaux hybrides polymère/nanoparticules d'oxyde métallique se comportent comme des polymères, ce qui permet d'obtenir plus

facilement des films minces ou des fibres de ce matériau comparés aux films minces ou fibres d'oxyde métallique.

Applications :

Les matériaux hybrides sont employés dans de nombreux domaines tels que l'énergie, l'environnement, l'optique, l'électronique, la mécanique, la médecine et la biologie. Ils sont notamment utilisés comme membranes, revêtements, catalyseurs, constituants de piles à combustibles et comme couches actives dans les capteurs et les cellules solaires.^{61,62}

En particulier dans le domaine médical, ces matériaux ont été largement utilisés dans des applications pour la santé telles que les dispositifs biomédicaux,^{63,64} les matrices pour la libération de médicaments et les supports pour immunodosages.⁶⁵ Par exemple, les matériaux hybrides à base de PVA et de verre bioactif renforcés avec des nanotubes de carbone fonctionnalisés ont été développés dans le but de substituer les tissus osseux (Figure II.15).⁶⁴ Les verres bioactifs sont des biocéramiques utilisées pour la réparation et la reconstruction de tissus osseux malades, mais présentent une tenue mécanique limitée. La tenue mécanique a été améliorée par l'intégration de ces verres dans le polymère flexible PVA par voie sol-gel, puis optimisée via l'incorporation de nanotubes de carbone qui ont une tenue mécanique élevée. De plus, afin d'optimiser la dispersion et la stabilité des nanotubes de carbone dans la matrice PVA et d'éviter leur aggrégation, ces nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés par des groupes acides carboxyliques COOH. Ces nouveaux matériaux PVA/verre bioactif/nanotubes de carbone fonctionnalisés aux propriétés mécaniques comparables à celles des tissus osseux peuvent ainsi constituer la matrice permettant la culture de cellules saines pour le développement, la réparation, la prolifération ou la régénération de tissus osseux.

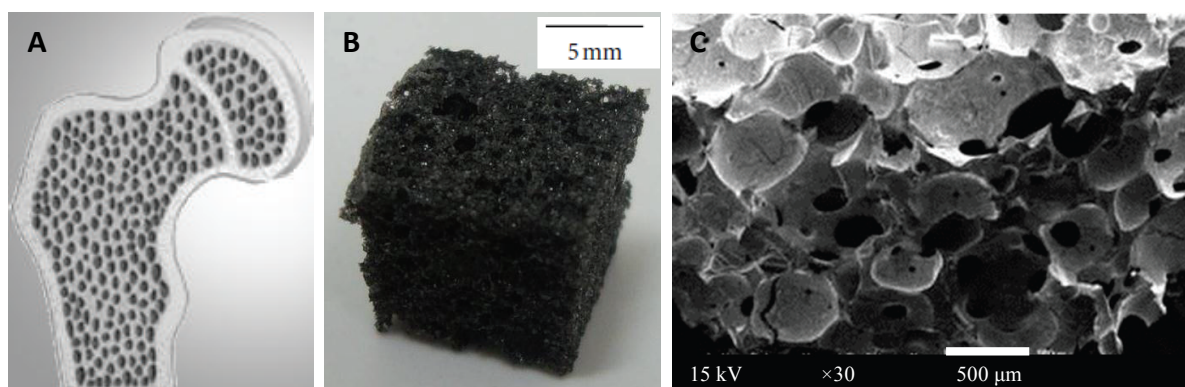


Figure II.15 : (A) Illustration d'un tissu osseux spongieux, (B) photographie et (C) image de microscopie électronique à balayage des matériaux hybrides PVA/verre bioactif incorporant des nanotubes de carbone fonctionnalisés.⁶⁴

Par ailleurs, les matériaux hybrides ont été largement exploités par l'industrie de l'électronique. Ainsi, des matériaux hybrides PVA/poly(vinylpyrrolidone) (PVP) réticulés et dopés avec de la potasse ont été utilisés comme électrolyte au sein de piles à combustible.

En effet, ces matériaux conduisent les ions tout en étant stables chimiquement.⁶⁶ De plus, le PVA apporte les propriétés suivantes : caractère filmogène, biodégradabilité, densité de fonctions chimiques réactives élevée. Tandis que le PVP fournit une certaine hydrophobicité et une bonne stabilité chimique. Une autre étude sur les applications électroniques a porté sur les nanoparticules luminescentes d'oxyde de lanthanide, qui sont employées dans les éclairages, les lasers et les écrans.⁶⁷ Ainsi, des films hybrides oxyde polyéthylène (PEO)/nanoparticules d'oxyde de lanthanide ont été préparés et déposés suivant une mise en œuvre classique pour les polymères tout en conservant les propriétés luminescentes de l'oxyde de lanthanide.

D'autre part, de plus en plus d'emballages utilisent des matériaux hybrides, notamment dans le secteur agroalimentaire qui demande des emballages biodégradables et imperméables à l'eau. Des composites PVA/amidon/glycerol ont été élaborés dans lesquels chacune des composantes fournit ses propriétés.⁶⁸ Des hybrides isolat de protéine de soja (SPI)/PVA, plastifié avec du glycérol, ont été synthétisés pour améliorer les propriétés du SPI et sont présentés en Figure II.16.⁶⁹ L'isolat de protéine de soja est un polymère biodégradable pouvant à terme remplacer les polymères issus du pétrole. Néanmoins sa faible tenue mécanique et sa perméabilité à l'humidité limitent son utilisation dans les emballages. L'ajout de PVA au SPI a été réalisé dans le but de créer des composites biodégradables et biocompatibles ayant une résistance chimique et des propriétés physiques intéressantes. Cette stratégie a également permis d'améliorer les propriétés barrières à la vapeur d'eau.



Figure II.16 : Film SPI (80%) / PVA (20%) / glycerol (2% en masse/SPI).⁶⁹

II.3.3. Films hybrides contenant des particules de silice ou des silicates

Au sein de la littérature scientifique, les hybrides polymère/silice ont été très largement étudiés, d'une part parce que les polymères sont faciles à mettre en œuvre et d'autre part parce que la silice est un matériau abondant non toxique. De plus, la synthèse de particules de silice est désormais bien maîtrisée eu égard au très grand nombre de publications parues sur le sujet.¹ Plusieurs stratégies ont été développées pour former des films hybrides polymère/silice (Figure II.17).⁷⁰ La première consiste à synthétiser en amont les particules de silice et le polymère en solution puis à les mélanger. Dans la deuxième

approche, la synthèse de la silice est effectuée dans le polymère. La troisième voie consiste à polymériser des monomères organiques en présence de silice. Enfin, le dernier mode opératoire décrit est de procéder à la polymérisation et à la synthèse de particules de silice simultanément ou l'une après l'autre.

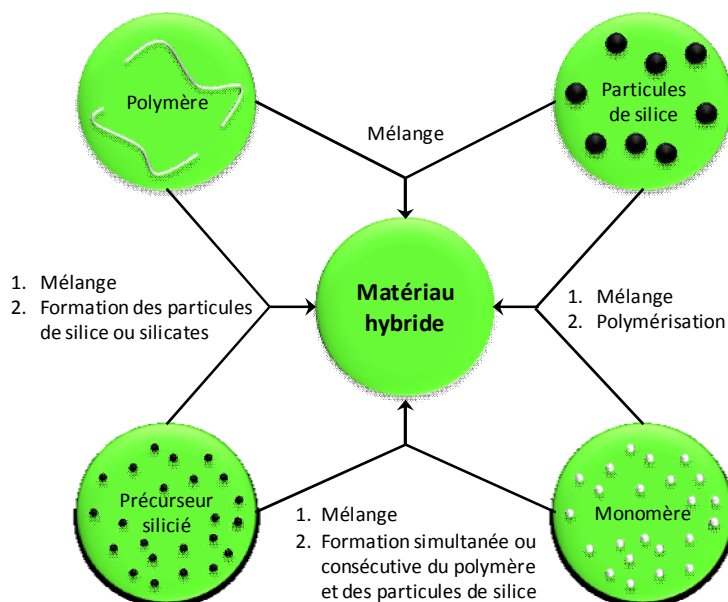


Figure II.17 : Stratégies possibles pour élaborer des nanocomposites polymère/silice.

II.3.3.a. Incorporation des particules de silice dans le polymère en solution

La méthode la plus simple pour préparer des composites polymère/silice est de mélanger directement les particules de silice dispersées en solution et le polymère dissout dans un solvant.⁷¹ La difficulté majeure de cette approche est la dispersion des particules de silice dans la matrice polymère, les particules ayant tendance à s'agréger.

Dans le cas des films hybrides PVA/silice, le polymère est adsorbé à la surface des nanoparticules de silice par liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle du PVA et les groupements silanol à la surface de la silice (Figure II.18). La quantité adsorbée et donc l'épaisseur de la couche adsorbée sont dépendantes de la masse molaire et de la teneur en groupements acétate du PVA.⁷² Plus le PVA est hydrolysé, plus la force d'adsorption est élevée et par conséquent plus la couche adsorbée est épaisse. De plus, le pH régit les phénomènes d'adsorption, puisqu'à pH faible l'affinité du PVA et des nanoparticules est plus forte qu'à pH élevé. En effet, l'adsorption a lieu grâce aux groupements OH du PVA et de la silice. Lorsque la surface est saturée par le polymère, la répulsion stérique induite entre les particules empêche leur floculation (agglomération des particules) pendant le séchage. Plus la quantité de PVA adsorbée est importante, plus les forces stériques sont importantes, ce qui conduit à une meilleure stabilité des suspensions ou à une dispersion améliorée des nanoparticules dans les films.

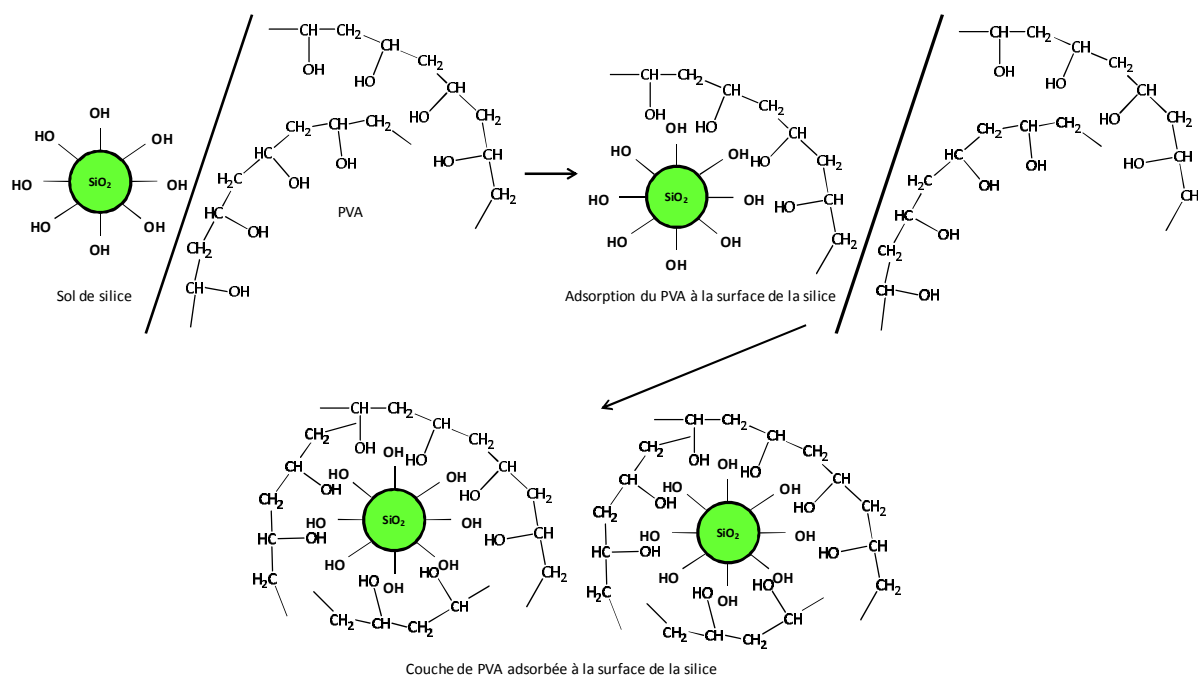


Figure II.18 : Adsorption du PVA à la surface des particules de silice.⁷³

De plus, une autre étude a montré que l'ajout de PVA au polysulfone (PSF) améliorerait la dispersion des nanoparticules de silice dans la matrice polymère, du fait de l'adsorption des longues chaînes carbonées du PVA à la surface des nanoparticules.⁷⁴ L'intérêt de cette formulation réside dans la combinaison des propriétés de chaque composante. Ainsi, les membranes hydrophobes de polysulfone ont une bonne tenue mécanique et l'ajout de PVA apporte stabilité chimique et flexibilité, tandis que l'incorporation des nanoparticules de silice a augmenté la tenue mécanique, la stabilité thermique, et la perméabilité à l'eau.

Le mélange d'une suspension de nanoparticules de silice de 12 nm et d'une solution de PVA dans l'eau a également conduit à des films denses et de microstructure uniforme (Figure II.19).⁷⁵ Dans un autre exemple, des particules de silice ont été synthétisées par voie sol-gel en milieu basique (NH₄OH) avant d'ajouter de l'acide acétique pour ralentir la croissance des particules. Du PVA a été ajouté à ce gel de silice afin d'être adsorbé à leur surface et donc d'empêcher leur croissance. Des films hybrides poreux ont ainsi été obtenus par enduction centrifuge.^{73,76}

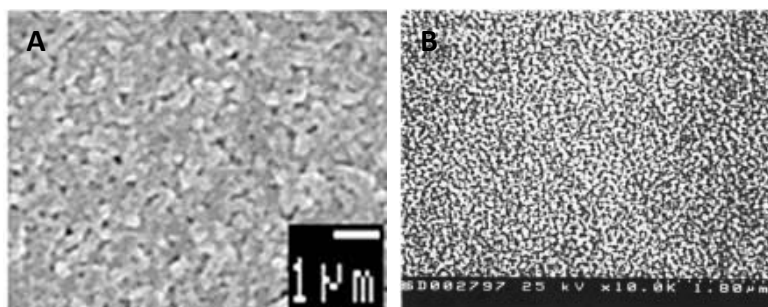


Figure II.19 : Images de microscopie électronique à balayage. (A) Film PVA/nanoparticules de silice déposé sur un substrat en verre après 134h d'agitation à 25°C.⁷⁵ (B) Film poreux PVA/ SiO₂.⁷⁶

Enfin, il mérite d'être mentionné que des membranes PVA/nanoparticules de silice ont été élaborées pour être employées pour la pervaporation ou la déshydratation. Les stabilités chimique et thermique de ces membranes ont été augmentées par la présence de nanoparticules de silice dans le PVA, et leur perméabilité à l'eau a été améliorée. En effet, les nanoparticules présentant des silanols en surface augmentent le caractère hydrophile du PVA. Ces propriétés ont conduit à une meilleure séparation de mélanges eau/organique et à une meilleure déshydratation.⁷⁷

II.3.3.b. Formation de la silice in situ le polymère

Les conditions douces du procédé sol-gel permettent de mettre en œuvre cette approche dans laquelle les particules de silice sont formées dans le polymère. Le polymère a généralement pour effet de limiter la croissance des particules de silice.⁷⁸ Plusieurs réactifs peuvent être utilisés pour préparer des membranes hybrides : le TEOS, le vinyltriéthoxysilane (VTES),⁷⁹ le γ -aminopropyltriéthoxysilane (APTES),⁸⁰ le γ -glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS)⁸¹, le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS),⁸²... Avec le TEOS, des membranes PVA/silice sont obtenues, tandis qu'avec GPTMS, VTES, MPTMS ou APTES, des films PVA/silice hybride sont formés. Des agents de réticulation ont été employés dans plusieurs travaux afin de réticuler les particules qui se forment avec le polymère déjà formé ou de réticuler les chaînes polymères afin d'améliorer les propriétés thermiques, mécaniques et chimiques des matériaux hybrides résultants. Par exemple, le PVA peut être réticulé par le glutaraldéhyde (GA),⁸³ le GPTMS,⁸⁴ l'APTES,⁸⁵ ou le copolymère de glycidylméthacrylate et γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (GMA-co- γ -MPS).⁸⁶

Selon cette approche, il a ainsi été possible de former des membranes polymère/alcoxysilane (Figure II.20). Ces membranes ont été exploitées par différents secteurs industriels pour des applications diverses telles que les piles à combustibles à méthanol direct,⁸³ les emballages alimentaires,⁸⁷ les membranes échangeuses d'ions,^{80,86} la pervaporation/déshydratation de solution d'éthylène glycol,⁸⁴ d'isopropanol,⁸⁵ ou de mélange benzène/cyclohexane,⁸¹ eau/éthanol/acétate d'éthyle⁷⁹ etc. Quelques-unes de ces applications sont décrites ci-dessous.

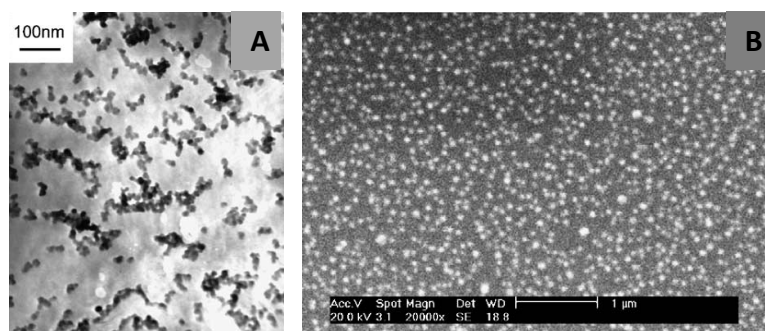


Figure II.20 : (A) Image de microscopie électronique en transmission d'un film PVA/silice (proportion massique 5 : 3) ;⁷⁸ (B) Image de microscopie électronique à balayage de film PVA/silice réticulé avec GPTMS (proportion massique PVA : TEOS : GPTMS de 100 : 77 : 33).⁸⁴

Des membranes PVA/silice ont été formées en ajoutant du TEOS et du HCl dans une solution de PVA.⁸⁷ Les membranes obtenues contiennent ainsi des silicates et du PVA réticulés ayant une stabilité thermique et une perméabilité à l'oxygène améliorées par rapport au PVA seul. Les auteurs ont considéré que leurs membranes pouvaient être de bons candidats pour les emballages alimentaires.

Des membranes hybrides organique-inorganique PVA/silice ont également été préparées par co-hydrolyse et co-condensation du TEOS et du GPTMS dans une solution de PVA pour les utiliser dans la pervaporation de solutions aqueuses d'éthylène glycol.⁸⁴ L'emploi de GPTMS a permis d'améliorer la compatibilité entre le PVA et la silice, une bonne dispersion des particules dans la matrice organique ayant été observée. De plus, plus la quantité de GPTMS ajoutée est importante, plus le diamètre et la quantité de particules de silice synthétisées sont faibles, plus le degré de mouillabilité est élevé et plus la membrane est perméable à l'eau. La membrane ainsi plus perméable à l'eau qu'à l'éthylène glycol peut être utilisée dans la pervaporation d'un mélange éthylène glycol/eau. D'autre part, des membranes PVA/silice hybride réalisées à partir de PVA et de VTES ont été formées selon la même méthode pour la pervaporation d'un mélange ternaire eau/éthanol/éthyl acétate.⁷⁹

Enfin, cette approche a été aussi développée pour réaliser la bioimmobilisation des virus herpèsvirus bovin de type 1 et de type 5 qui sont à l'origine de nombreuses maladies telles que la rhinotrachéite infectieuse bovine, des maladies respiratoires et neurologiques.⁶⁵ Dans ce but, un support hybride PVA/alcoxysilane a été synthétisé en ajoutant un alcoxysilane (le TEOS, le MPTMS ou le GPTMS) à une solution acide de PVA. Les virus ont été fortement immobilisés par les supports hybrides PVA/MPTMS du fait des interactions thiol-thiol du MPTMS et du virus.

II.3.3.c. Polymérisation en présence de particules de silice

Cette troisième approche comporte quatre étapes.⁷¹ La première consiste à synthétiser des nanoparticules de silice (fonctionnalisées dans la plupart des cas), qui sont ajoutées à une solution de monomères dans la deuxième étape. La polymérisation de ces monomères et la formation des nanocomposites pendant la polymérisation constituent respectivement la troisième et la quatrième étape. La fonctionnalisation des particules synthétisées pendant la première étape n'est pas obligatoire, mais peu s'avérer utile lorsque les particules de silice et le polymère ne sont pas compatibles et pour limiter l'aggrégation des particules inorganiques du fait de la répulsion stérique liée à la présence des groupements greffés.⁶⁰ De plus, les propriétés telles que la résistance à l'abrasion, la dureté et la stabilité thermique sont améliorées avec le greffage. De simples chaînes alkyle ou des fonctions réactives (fonctions polymérisables...) peuvent ainsi être greffées à la surface de la silice. Par ailleurs, des films hybrides transparents et homogènes ont été obtenus sans polymère mais avec seulement des particules de silice ayant des fonctions alcoxysilanes organiques et polymérisables greffées à leur surface.⁸⁸ Si les particules ne sont pas fonctionnalisées, un matériau hybride de classe I est formé, tandis que si elles sont

fonctionnalisées un hybride de classe II est très souvent obtenu. La formation de matériaux hybrides PVA/nanoparticules de silice par cette approche présente plusieurs avantages : le procédé est simple, rapide et les produits finis sont plus performants.

Ainsi, des particules hybrides silice/PS/polyaniline (PANI) ont été synthétisées en quatre étapes : i) synthèse de la silice par le procédé sol-gel à partir du TEOS ; ii) modification des particules par fonctionnalisation de la surface par du vinyltriéthoxysilane (VTES) ; iii) synthèse du PS en présence des particules de silice modifiées ; iv) synthèse du matériau hybride silice/PS/PANI.⁸⁹ La troisième étape a été réalisée en introduisant les particules de silice fonctionnalisées dans une solution de styrène, en présence d'un amorceur pour débiter la polymérisation (Figure II.21). L'adsorption du styrène et la polymérisation de celui-ci à la surface des particules a été réussie lorsque celles-ci ont été fonctionnalisées avec VTES, formant ainsi des particules silice/PS uniformes. Des particules hybrides silice/PS/polyaniline ayant une conductivité proche de celle des matériaux semi-conducteurs ont finalement été obtenues.

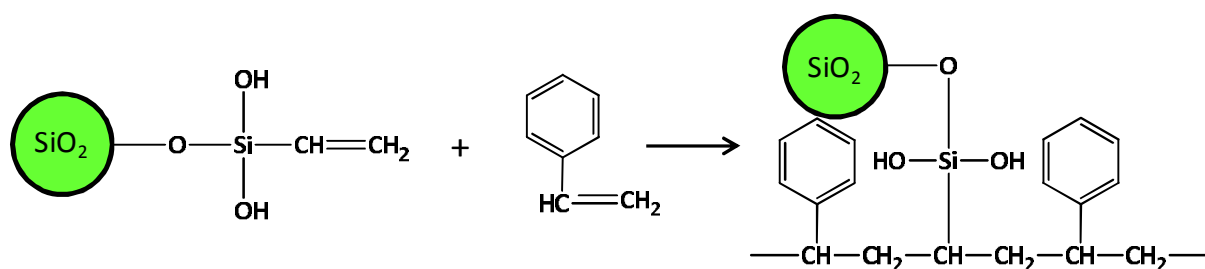


Figure II.21 : Formation des particules hybrides SiO₂/PS.⁸⁹

Des particules de silice fonctionnalisées avec VTES ont également été synthétisées afin d'améliorer la compatibilité entre les particules de silice et le polymère N,N'-bismaleimide-4,4'-diphénylméthane (BMI) (Figure II.22).⁹⁰ La stabilité thermique a été améliorée avec l'augmentation de la concentration en silice modifiée dans les hybrides BMI/silice modifiée.

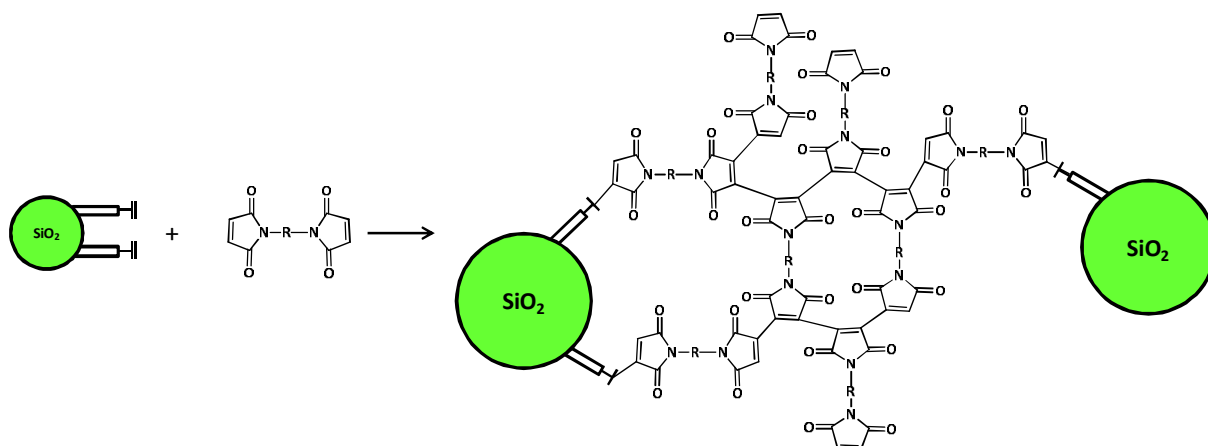


Figure II.22 : Polymérisation du BMI en présence des particules de silice fonctionnalisées avec VTES.⁹⁰

Par ailleurs, des nanoparticules fonctionnalisées avec différents groupements organiques (méthyltriéthoxysilane (MTES), octyltriéthoxysilane (OTES), vinyltriéthoxysilane (VTES) et méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MATMS)) ont été synthétisées et introduites dans une solution de monomères acryliques pour former des hybrides acrylique/silice, qui ont été ensuite ajoutés au diisocyanate d'hexaméthylène pour obtenir les revêtements composites polyuréthane-acrylique/silice utilisés par exemple dans le secteur de l'automobile.⁹¹ L'épaisseur de la couche acrylique adsorbée à la surface des particules a été augmentée avec la longueur de la chaîne carbonée des fonctions organiques greffées (OTES et MATMS) et avec la présence de doubles liaisons qui permettent d'obtenir des hybrides de classe II (VTES et MATMS). La fonctionnalisation des particules de silice a permis d'augmenter la résistance à l'abrasion du polyuréthane, ainsi que la transparence et la tenue mécanique dans les cas de OTES et de MATMS.

Enfin, des matériaux hybrides poly(2-méthacryloxyéthyl phosphorylcholine) (MPC) greffé à la silice ont été préparés afin de les utiliser dans des applications médicales.⁹² Ainsi, des particules de silice ont été fonctionnalisées par des groupements azo qui initient la polymérisation du MPC à la surface des particules. La silice apporte une bonne tenue mécanique, tandis que le poly(MPC) permet d'obtenir des hybrides de surface hydrophiles et biocompatibles. Ces matériaux hybrides poly(MPC)-silice, utilisés dans des applications médicales telles que des vaisseaux sanguins artificiels ou des matériaux non thrombogènes, ont en particulier permis de retarder la thrombose.

II.3.3.d. Formation simultanée des particules de silice et du polymère

La formation du polymère et des particules de silice peuvent s'effectuer *in situ*.⁶⁰ Les précurseurs de la réaction sol-gel sont mélangés avec des monomères organiques, afin que le procédé sol-gel et la polymérisation aient lieu en même temps avec ou sans solvant. L'inconvénient de cette approche réside dans les interférences possibles entre le processus de polymérisation avec les précurseurs ou les produits issus du procédé sol-gel. La méthode optimale consiste à utiliser des précurseurs contenant des alcoxysilanes qui peuvent être également employé comme monomère. Cette approche est celle qui a permis d'obtenir les réseaux interpénétrés les plus homogènes.⁶⁰

II.3.4. Films hybrides contenant de l'argile

II.3.4.a. Généralités sur les hybrides polymère/argile

Les travaux sur les films hybrides contenant de l'argile ont débuté dans les années soixante avec l'adsorption et la croissance du méthyl méthacrylate sur une argile de type Montmorillonite par A. Blumstein. Selon les dimensions de la particule, les nanocomposites de composés intercalés sont classés dans trois catégories : les nanocomposites polymères/matériau lamellaire, les nanocomposites polymère/nanotube ou nanofibre et les nanocomposites polymère/particule sphérique (Figure II.23), qui ont respectivement, une dimension, deux dimensions et trois dimensions nanométriques.³³ Les nanocomposites à

base d'argile sont classés dans la première catégorie, les feuillets d'argile ayant une épaisseur d'un à quelques nanomètres et une longueur et une largeur de quelques centaines à quelques milliers de nanomètres. Parmi les composites de la première catégorie, les nanocomposites à base d'argile ont été les plus développés du fait de l'abondance et de la chimie d'intercalation bien connue des argiles. Les argiles les plus étudiées sont les aluminosilicates et les silicates possédant une structure de type empilement de feuillets et plus particulièrement, les argiles de structure smectites telles que la Montmorillonite, la Saponite ou l'Hectorite. L'abondance de la Montmorillonite de formule $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ sur Terre et sa riche chimie d'intercalation permettant une modification facile par des composés organiques, a été choisie par un grand nombre d'auteurs pour élaborer des nanocomposites polymère/argile.

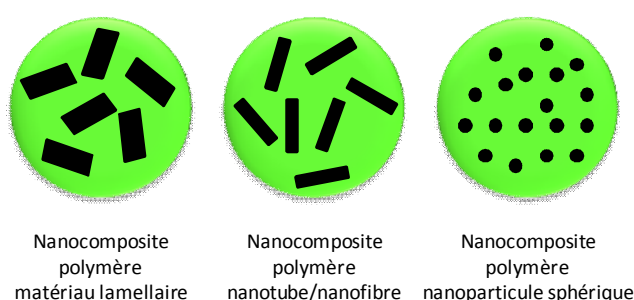


Figure II.23 : Trois catégories de nanocomposites polymère.

II.3.4.b. Dispersion des argiles dans la matrice organique

Les argiles même utilisées à de faibles concentrations (2 à 8% en masse) changent considérablement les propriétés physiques, électriques, mécaniques et thermiques des nanocomposites.³³ Cependant, une bonne dispersion des argiles dans le polymère est requise pour observer une amélioration des propriétés du polymère. Cette dispersion dépendra notamment de la taille des particules d'argile et de leur balance hydrophile/hydrophobe liée à la nature des cations intercalés entre les feuillets.⁹³ La surface des argiles étant hydrophile, leur dispersion est difficile dans des polymères organiques.³³ Pour cette raison, les argiles sont modifiées afin de rendre leur surface hydrophobe et donc compatible avec les polymères organiques. Ainsi, trois méthodes ont été employées pour modifier la Montmorillonite : i) intercalation de cations organiques quaternaires entre les feuillets à la place des cations « inter-feuillets » ;^{38,94} ii) fonctionnalisation des feuillets par des fonctions organiques ; iii) complexation des cations « inter-feuillets » par des éthers-couronnes. En revanche, les argiles ne sont pas modifiées lorsqu'elles sont dispersées dans des polymères hydrophiles tels que le PVA.

Les nanocomposites polymère/argile existent sous trois structures différentes.^{33,95,96} En effet, les argiles sont soit immiscibles, soit intercalées, soit exfoliées (ou délaminiées) dans la matrice polymère (Figure II.24). Les argiles immiscibles dans la matrice reflètent une mauvaise dispersion. Les feuillets d'une argile intercalée sont liés et sont séparés d'une, voire deux, chaînes polymériques, tandis que ceux d'une argile exfoliée sont

peu liés, voire isolés et sont séparés de 5 à 15 nm. Les argiles exfoliées permettent ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques et barrières par rapport aux argiles intercalées. Le nanocomposite est dit nano-dispersé si les argiles sont exfoliées ou intercalées. Par ailleurs, il est possible d'avoir dans un même échantillon de l'argile exfoliée et de l'argile intercalée dans la matrice organique. Ainsi par exemple, la Montmorillonite modifiée par des cations alkylammonium a été totalement exfoliée par le polystyrène (PS) lorsque la teneur en argile était de 2% en masse, et a été à la fois intercalée et exfoliée à partir d'une teneur de 3%.⁹⁷

Lorsque les nanocomposites sont nano-dispersés, de nombreuses propriétés⁹⁵ telles que la tenue mécanique,³⁸ la stabilité thermique, la perméabilité aux gaz, à l'eau et aux hydrocarbures, la stabilité chimique ou la transparence sont améliorées comparées à celles des polymères seuls.

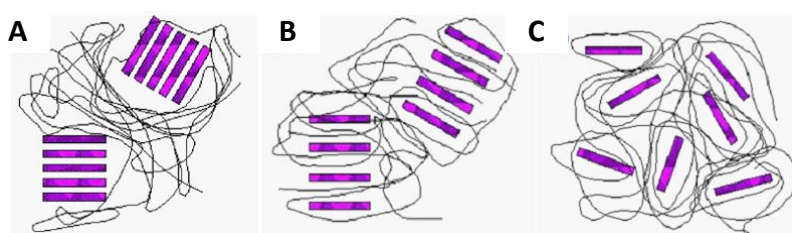


Figure II.24 : Nanostructures des nanocomposites polymère/argile : argiles (violet) (A) immiscibles, (B) intercalées, (C) exfoliées dans la matrice polymère (noir).⁹⁸

II.3.4.c. Formation des nanocomposites polymère/argile

Trois approches permettent de former ces nanocomposites (Figure II.25).^{33,95,96}

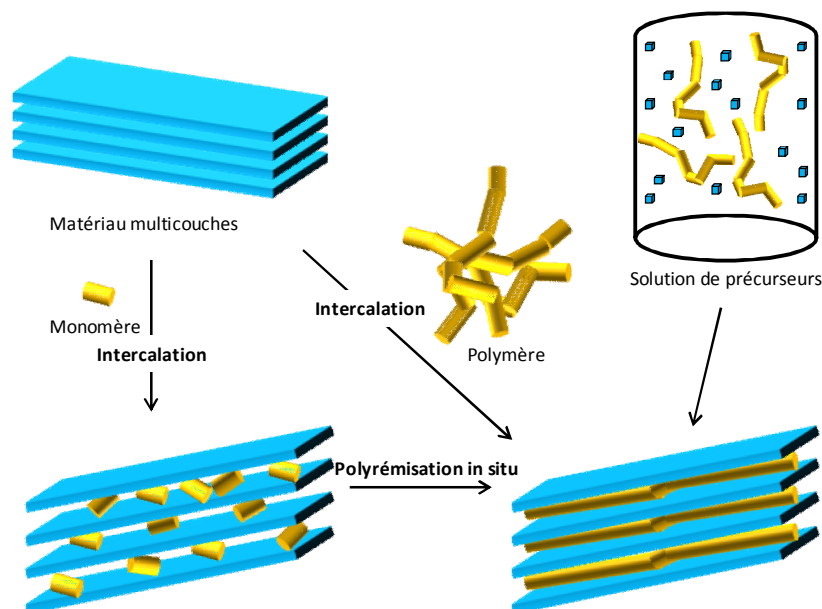


Figure II.25 : Méthodes de préparation des nanocomposites polymère/argile.³³

La première approche est la plus prometteuse et adaptée à l'industrialisation. Elle consiste à mélanger le polymère dans des argiles par intercalation en utilisant le procédé

d'extrusion sans solvant. Les argiles sont le plus souvent immiscibles ou intercalées dans la matrice organique, l'exfoliation restant rare. La deuxième voie est simple et consiste à mélanger directement le polymère et l'argile dans un solvant, puis à évaporer le solvant pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode est employée pour former des films, des revêtements ou des adhésifs. Enfin, dans la dernière approche, le monomère est intercalé entre les feuillets d'argile avant de réaliser sa polymérisation *in situ* ce qui induit l'exfoliation de l'argile. Les nanocomposites sont mieux nano-dispersés lorsque leur formation est réalisée en polymérisant les monomères en présence de l'argile comparée à un mélange direct du polymère et de l'argile. Une quatrième approche existe et consiste à former l'argile par procédé sol-gel dans la matrice polymère, cependant nous n'en discuterons pas ici.

Par exemple, la Montmorillonite- Ca^{2+} a été intercalée par le PVA via la deuxième approche en hydratant l'argile à l'aide des ultrasons, puis en ajoutant cette dispersion dans une solution de PVA.⁹⁹ Le mélange résultant a ensuite été agité magnétiquement et par ultrasons afin d'intercaler le PVA entre les couches d'argile. Deux chaînes de PVA ont ainsi été intercalées entre les feuillets de la Montmorillonite. Cette approche a également été employée pour former des membranes PVA/Montmorillonite Na^+ .¹⁰⁰ La solution de PVA et la solution d'argile ont été mélangées et agitées toute une nuit à température ambiante, puis le mélange obtenu a été agité sous ultrasons avant d'être déposé sur des feuilles de téflon.

Enfin, la troisième voie d'élaboration consiste tout d'abord à intercaler la Montmorillonite par des tensio-actifs pour la disperser dans le méthacrylate de méthyle (MMA) puis à polymériser *in situ* le MMA afin d'obtenir des nanocomposites de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de Montmorillonite.¹⁰¹ L'affinité chimique entre le monomère et le tensio-actif de l'argile modifiée a été primordiale pour faciliter la diffusion du monomère entre les couches de l'argile modifiée. Cette affinité chimique avec les monomères MMA a ainsi été étudiée par Wang *et coll.* afin d'améliorer l'exfoliation de la Montmorillonite. La Montmorillonite a été modifiée par des cations alkylammonium ayant soit un groupement méthacrylate, soit un groupement styryle, puis a été ajoutée aux monomères MMA. L'exfoliation, l'intercalation et la stabilité de la dispersion ont été optimisées avec les cations alkylammonium ayant un groupement méthacrylate du fait de leur nature comparable au MMA (Figure II.26). La polymérisation des monomères a ensuite été effectuée après leur diffusion entre les feuillets des argiles modifiées. L'espace inter-feuillets a par conséquent été agrandi, ce qui révèle que l'intercalation des argiles par le polymère a bien eu lieu. Finalement, la polymérisation *in situ* a permis au PMMA et aux argiles d'être bien dispersés, mais également d'obtenir une argile très exfoliée.

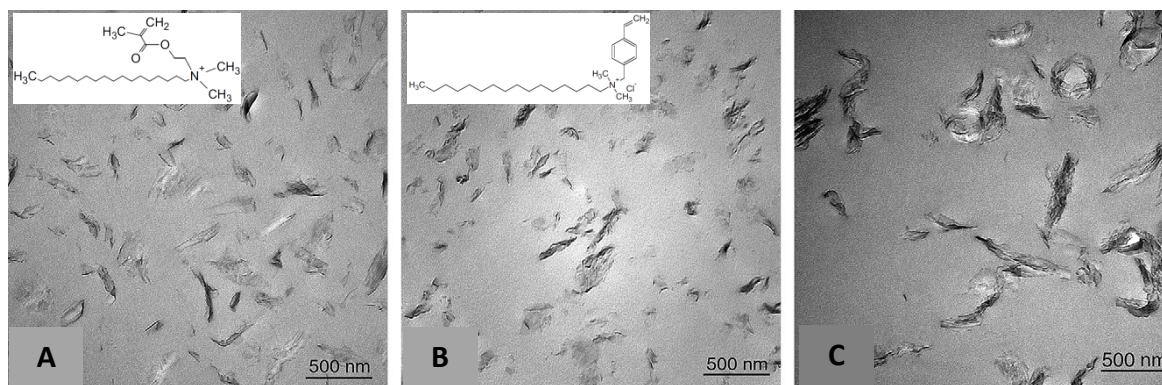


Figure II.26 : Images de microscopie électronique en transmission des nanocomposites PMMA/Montmorillonite (2,5% en masse) (A) Montmorillonite modifiée avec des cations alkylammonium ayant un groupement méthacrylate, (B) Montmorillonite modifiée avec des cations alkylammonium ayant un groupement styryle, (C) Montmorillonite non modifiée.¹⁰¹

II.3.4.d. Applications des nanocomposites polymère/argile

Les propriétés thermiques, physiques, électriques et mécaniques remarquables des nanocomposites polymère/argile ont été exploitées dans différents domaines d'application comme l'électronique,¹⁰² le médical,¹⁰³ la pharmaceutique, les revêtements protecteurs¹⁰⁴ etc. Quelques applications récentes des matériaux hybrides PVA/Montmorillonite sont décrites ci-dessous.

Tout d'abord, la teneur en argile de membranes PVA/Montmorillonite Na⁺ a été étudiée afin d'optimiser la formulation de ces membranes pour une utilisation comme film pour un système encapsulant multicouches de cellules solaires organiques.¹⁰⁰ Les membranes contenant 5% en masse de Montmorillonite ont constitué le meilleur compromis avec présence de Montmorillonite intercalée et exfoliée, transparence optique, surface hydrophile, faible rugosité. De plus, les perméabilités à l'oxygène et à l'eau ont diminué par rapport au PVA seul (Figure II.27). Des cellules organiques ont été encapsulées par ces membranes et ont été illuminées à l'aide d'un simulateur solaire AM 1,5G (100 mW.cm⁻², 30°C, 30-40% d'humidité relative). Ces membranes hybrides ont permis d'améliorer la stabilité des cellules.

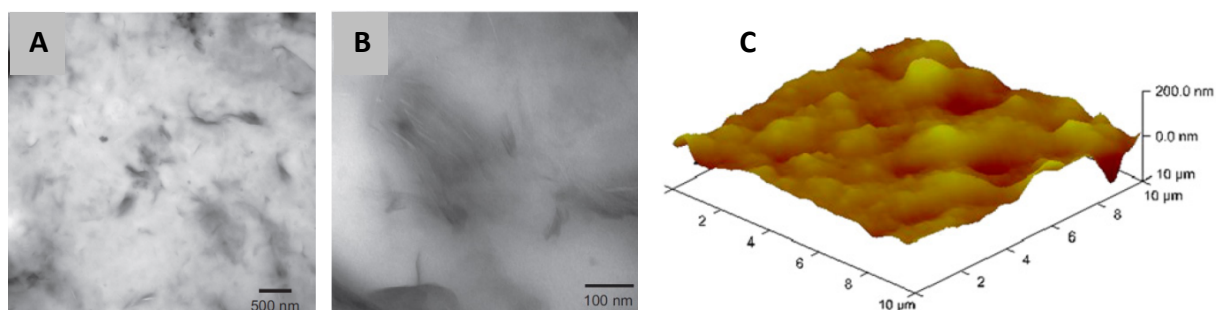


Figure II.27 : Image de microscopie en transmission des nanocomposites PVA/Montmorillonite Na⁺ (5% en masse) (A) faible grandissement, (B) fort grandissement et (C) image AFM des nanocomposites PVA/Montmorillonite Na⁺ (5% en masse).¹⁰⁰

Ces mêmes auteurs ont également étudié le comportement photochimique des membranes PVA/Montmorillonite et PVA/Laponite (argile synthétique) du fait de leur utilisation comme encapsulant.¹⁰⁵ Leur vieillissement accéléré a été réalisé sous rayonnement UV-visible semblable aux conditions extérieures ($\lambda > 300$ nm) et en présence ou en absence d'oxygène. En absence d'oxygène, les deux membranes étaient stables. En présence d'oxygène, la transmittance n'a pas été modifiée dans la gamme du visible. En revanche la formation de fonctions carbonyle a été détectée, la teneur en argile en surface et la rugosité ont été augmentées dans les deux cas, du fait de la dégradation du polymère. La formation de carbonyles et la dégradation du polymère en surface ont été également observées dans le cas du PVA seul.⁵¹ Les argiles contenues dans le PVA ne modifient donc pas le comportement photochimique du PVA, même si l'oxydation de la membrane PVA/Montmorillonite a été accélérée du fait de la présence d'impuretés de fer dans cette argile catalysant l'oxydation. Ce dernier résultat avait été observé dans le cas de films polyéthylène (PE)/argile organique contenant également des impuretés ferriques.¹⁰⁶ Un inhibiteur de métaux (Irganox® MD-1024) avait alors été employé pour réduire l'effet des impuretés sur l'oxydation.

Enfin, la Montmorillonite modifiée par l'introduction d'ions alkylammonium a été ajoutée dans des hydrogels à base de PVA afin d'obtenir des hydrogels utilisables comme pansements cicatrisants. Ces hybrides possèdent de bonnes propriétés physiques et mécaniques avec une élasticité et une mouillabilité élevées, une barrière à la vapeur d'eau faible et une barrière aux microbes élevée.^{107,108,109} Ces hydrogels nanocomposites d'argile partiellement exfoliée dans le PVA permettent ainsi une cicatrisation accélérée.

II.4. Problématique de la thèse

II.4.1. Partenaires du projet

Ce projet est né du partenariat entre Solarezo et la DRT (Dérivés Résiniques et Terpéniques), deux entreprises localisées dans les Landes.



Solarezo était une entreprise, créée en 2006 à Lyon, travaillant dans le domaine des énergies renouvelables et plus particulièrement l'énergie solaire photovoltaïque et la biomasse. Le site situé dans les Landes a été acquis en 2009 et était une des usines de fabrication de Solarezo. Elle possédait deux lignes de production de panneaux solaires photovoltaïques depuis 2011. La société Solarezo n'assemblait pas seulement des cellules, elle développait, construisait, produisait, installait, exploitait et maintenait des installations photovoltaïques. Elle a notamment réalisé un grand parc photovoltaïque situé à Saint Clar dans le Gers en 2010 (Figure II.28). Ce site peut produire jusqu'à 8,9 MW ce qui représente l'équivalent de la consommation électrique annuelle de 8 000 habitants. Suite à de graves difficultés financières, cette entreprise a été liquidée en août 2013.



Figure II.28 : Parc solaire de Saint Clar, installé sur 23 ha, puissance de 8,9 MW.

La DRT est, quant à elle, implantée dans les Landes depuis 1932 et exporte à l'échelle internationale.⁵⁹ Elle a notamment une filiale en Chine et trois en Inde. Elle est spécialisée dans la valorisation des dérivés du pin maritime (colophane et térébenthine issues de la résine du pin). Leurs produits se retrouvent dans plusieurs domaines d'applications : peinture, encre, adhésifs, produits alimentaires (chewing-gum, compléments alimentaires), caoutchouc, parfumerie,... La DRT s'implique dans la résolution des problèmes environnementaux et emploie 50 scientifiques pour travailler sur le développement de substituts durables aux produits issus des énergies fossiles.



DRT était à la fois actionnaire et partenaire de Solarezo. Dans le cadre de leur partenariat, les deux entreprises voulaient unir leur deux savoir-faire, afin de concevoir des produits innovants entrant dans l'élaboration des panneaux photovoltaïques.

II.4.2. Problématique de la thèse

L'encapsulant actuel des panneaux photovoltaïques au silicium est à base de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA). Ce copolymère ne possède pas toutes les propriétés requises pour un encapsulant. Cependant son prix de production très attractif, lui a permis de s'imposer face à d'autres combinaisons de polymère ou aux silicones répondant pourtant mieux au cahier des charges d'un encapsulant. Néanmoins, de nombreuses dégradations ont été observées quelques années après la mise en service de panneaux photovoltaïques à base d'EVA comme encapsulant alors qu'une durée de vie des modules d'au moins 30 ans doit être garantie par le fabricant. Les conditions climatiques, chaleur, humidité et rayonnements UV sont les principales causes de ces dégradations. Parmi ces détériorations, la coloration en jaune-brun de l'encapsulant a été à l'origine de nombreuses discussions et d'améliorations. L'ajout de stabilisateurs ou d'absorbants UV dans le copolymère EVA a permis de diminuer les effets des conditions climatiques, cependant de

nouvelles détériorations ont été observées dues aux interactions entre les additifs et les réticulants de l'EVA. La société Solarezo utilisait des encapsulants constitués d'EVA et de différents additifs et réticulants.

L'**objectif** du projet est de concevoir un nouvel encapsulant hybride organique-inorganique à base de polymère, de résine terpénique et de charges minérales à base d'oxyde métallique ou d'argile. Ces nouveaux matériaux incluraient donc les produits de la DRT et seraient utilisés dans les panneaux solaires de Solarezo.

Par ailleurs, ces matériaux hybrides organique-inorganique doivent répondre au maximum de propriétés attendues d'un encapsulant d'un panneau photovoltaïque et devraient conduire à des propriétés plus intéressantes en terme de durée de vie du module, ainsi qu'ajouter un caractère « plus écologique » et renouvelable via entre autres à l'incorporation de résines d'origine naturelle.

II.4.3. Matériaux utilisés

II.4.3.a. Le polymère alcool polyvinylique (PVA)

L'alcool polyvinylique (PVA) est choisi comme matrice polymère de nos composites pour ses propriétés filmogènes, ses propriétés optiques (transparent), ses propriétés barrières à l'oxygène (à faible humidité), sa tenue thermique, sa densité de fonctions chimiques élevée, sa non toxicité, sa solubilité dans l'eau, sa biodégradabilité, et sa facilité d'usage.

II.4.3.b. Charges minérales : silice, argile

L'ajout de charges minérales dans la matrice polymère devrait améliorer la tenue mécanique, les stabilités chimique, thermique et photochimique.

Parmi les charges minérales répondant à ces critères, la silice et l'argile ont été choisies pour leur non-toxicité et leur abondance sur Terre. De plus, la silice peut être synthétisée à l'échelle nanométrique et les feuillets d'argiles sont de la taille nanométrique, ce qui devrait induire une faible diffusion de la lumière (une transparence plus élevée), ainsi qu'une meilleure compatibilité avec la matrice organique. L'argile d'origine naturelle s'inscrit parfaitement dans le projet écologiquement responsable.

II.4.3.c. Les résines terpéniques

L'incorporation de résines terpéniques dans les membranes barrières cibles constitue l'originalité de ce travail car cette approche permet à la fois de valoriser un produit d'origine naturelle, et de rendre ainsi le livrable renouvelable.

Sept résines terpéniques ont été fournies par la DRT et sont soit à l'état solide, soit en dispersion aqueuse (Tableau annexe 1). Deux autres résines en dispersion aqueuse ont été ajoutées au cours de la thèse pour leur stabilité au cours du temps : la dermulsène

DP 1227, un ester de glycérine dismuté et la dermulsène DP 1228, un ester de glycérine hydrogéné.

Des essais préliminaires (Annexe II-1) ont démontré qu'il était possible de former des membranes constituées de résines à l'état solide. Malgré la potentialité de ces membranes et des améliorations qui auraient pu être apportées pour obtenir des membranes transparentes, cette voie a été arrêtée pendant le projet, du fait de l'utilisation d'un solvant, le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), faisant partie de la liste des 53 solvants à utilisation restreinte définie par REACH. De plus, les résines sont ajoutées aux formulations afin d'apporter un matériau d'origine naturelle et de diminuer la quantité de PVA utilisée. Par conséquent, l'utilisation d'un solvant organique serait en contradiction avec cet objectif de livrable plus écologique. L'eau est le meilleur solvant que nous puissions employer. Finalement, les résines à l'état solide, ne se dissolvant pas dans l'eau, n'ont pas été utilisées dans les différentes approches décrites dans ce manuscrit de thèse.

II.5. Conclusion

Suite à l'étude bibliographique réalisée et aux objectifs annoncés ci-dessus, nous avons exploré trois types de membranes hybrides organique-inorganique. Ces trois types de membranes sont composés d'une même matrice organique PVA/résine dans laquelle sont incorporés comme charges minérales soit des silicates, soit des particules de silice de taille et forme définie, soit des argiles. Deux voies ont été réalisées pour élaborer des matériaux à base de charges siliciées : i) l'approche « *one pot* » consistant à former *in situ* des silicates dans le polymère (cf Chapitre III) ; ii) l'approche « *multi-étapes* » dans laquelle la synthèse des particules ou nanoparticules de silice, de silice fonctionnalisée ou de silice hybride se réalise en amont, avant de les incorporer dans le PVA (cf Chapitre IV). Concernant les membranes à base d'argile, elles ont été conçues en incorporant des argiles dans la matrice PVA/résine (cf Chapitre V). Pour chaque approche, les différentes synthèses et formulations ont été décrites, puis les membranes obtenues ont été caractérisées pour déterminer leur composition chimique, leur structure et leur morphologie. Enfin, le caractère filmogène, la transparence, la stabilité thermique, le caractère hydrophile/hydrophobe de surface, la topographie de surface et les perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène ont été déterminées.

II.6. Références Bibliographiques

- ¹ Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Beland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 6592-6620.
- ² Pierre, A.C. *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers: Boston, 1998.
- ³ Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press: New York, 1990.
- ⁴ Green, D. L.; Jayasundara, S.; Lam, Y.-F.; Harris, M. T. Chemical Reaction Kinetics Leading to the First Stober Silica Nanoparticles – NMR and SAXS Investigation. *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, *315*, 166-179.
- ⁵ Green, D. L.; Lin, J. S.; Lam, Y.-F.; Hu, M. Z.-C.; Schaefer, D. W.; Harris, M. T. Size, Volume Fraction, and Nucleation of Stober Silica Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *266*, 346-358.
- ⁶ Bogush, T.; Tracy, M. A.; Zukoski, C. F. Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction. *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, *104*, 95-106.
- ⁷ Bogush, T.; Zukoski, C. F. Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides. *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, *142*, 1-18.
- ⁸ Bogush, T.; Zukoski, C. F. Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model. *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, *142*, 19-34.
- ⁹ Matsoukas, T.; Gulari, E. Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-ethyl-orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, *124*, 252-261.
- ¹⁰ Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, *26*, 62-69.
- ¹¹ Wang, X.-D.; Shen, Z.-X.; Sang, T.; Cheng, X.-B.; Li, M.-F.; Chen, L.-Y. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *341*, 23-29.
- ¹² Rahman, I. A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Chee, C. K. Size-dependent Physiochemical and Optical Properties of Silica Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, *114*, 328-332.
- ¹³ Wang, H.-C.; Wu, C.-Y.; Chung, C.-C.; Lai, M.-H.; Chung, T.-W. Analysis of Parameters and Interaction between Parameters in Preparation of Uniform Silicon Dioxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 8043-8048.
- ¹⁴ El Hawi, N.; Nayral, C.; Delpech, F.; Coppel, Y.; Cornejo, A.; Castel, A.; Chaudret, B. Silica nanoparticles Grown and Stabilized in Organic Nonalcoholic Media. *Langmuir*, **2009**, *25*, 7540-7546.
- ¹⁵ Rahman, I. A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Abu Bakar, M.; Adnan, R.; Chee, C. K. An Optimized Sol-gel Synthesis of Stable Primary Equivalent Silica Particles. *Colloids Surf., A*, **2007**, *294*, 102-110.

- ¹⁶ Park, S. K.; Kim, K. D.; Kim, H. T. Preparation of Silica Nanoparticles: Determination of the Optimal Synthesis Conditions for Small and Uniform Particles. *Colloids Surf., A*, **2002**, *197*, 7-17.
- ¹⁷ Nozawa, K.; Gailhanou, H.; Raison, L.; Panizza, P.; Ushiki, H.; Sellier, E.; Delville, J. P.; Delville, M. H. Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process. *Langmuir*, **2005**, *21*, 1516-1523.
- ¹⁸ Deng, T.-S.; Zhang, Q.-F.; Zhang, J.-Y.; Shen, X.; Zhu, K.-T.; Wu, J.-L. One-step Synthesis of Highly Monodisperse Hybrid Silica Spheres in Aqueous Solution. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *329*, 292-299.
- ¹⁹ Rao, K. S.; EL-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K. A Novel Method for Synthesis of Silica Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *289*, 125-131.
- ²⁰ Jafarzadeh, M.; Rahman, I. A.; Sipaut, C. S. Synthesis of Silica Nanoparticles by Modified Sol-gel Process: the Effect of Mixing Modes of the Reactants and Drying Techniques. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, *50*, 328-336.
- ²¹ Kim, S.-S.; Kim, H.-S.; Kim, S. G.; Kim, W.-S. Effect of Electrolyte Additives on Sol-precipitated Nano Silica Particles. *Ceram. Int.*, **2004**, *30*, 171-175.
- ²² Rahman, I. A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Abu Bakar, M.; Adnan, R.; Chee, C. K. Effect of Anion Electrolytes on the Formation of Silica Nanoparticles via the Sol-gel Process. *Ceram. Int.*, **2006**, *32*, 691-699.
- ²³ Yamauchi, H.; Ishikawa, T.; Kondo, S. Surface Characterization of Ultramicro Spherical Particles of Silica Prepared by W/O Microemulsion Method. *Colloids Surf.*, **1989**, *37*, 71-80.
- ²⁴ Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. J. Preparation of SiO₂ Nanoparticles in a Non-Ionic Reverse Micellar System. *Colloids Surf.*, **1990**, *50*, 321-339.
- ²⁵ Lindberg, R.; Sjöblom, J.; Göran, S. Preparation of Silica Particles Utilizing the Sol-gel and the Emulsion-gel Processes. *Colloids Surf., A*, **1995**, *99*, 79-88.
- ²⁶ Naka, Y.; Komori, Y.; Yoshitake, H. One-pot Synthesis of Organo-functionalized Monodisperse Silica Particles in W/O Microemulsion and the Effect of Functional Groups on Addition into Polystyrene. *Colloids Surf., A*, **2010**, *361*, 162-168.
- ²⁷ Esquena, J.; Pons, R.; Azemar, N.; Caelles, J.; Solans, C. Preparation of Monodisperse Silica Particles in Emulsion Media. *Colloids Surf., A*, **1997**, *123-124*, 575-586.
- ²⁸ Esquena, J.; Tadros, Th. F.; Kostarelos, K.; Solans, C. Preparation of Narrow Size Distribution Silica Particles Using Microemulsions. *Langmuir*, **1997**, *13*, 6400-6406.
- ²⁹ Yokoi, T.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Kubota, Y.; Okubo, T.; Tatsumi, T. Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13664-13665.
- ³⁰ Davis, T. M.; Snyder, M. A.; Krohn, J. E.; Tsapatsis, M. Nanoparticles in Lysine-Silica Sols. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 5814-5816.

- ³¹ Snyder, M. A.; Lee, A.; Davis, T. M.; Scriven, L. E.; Tsapatsis, M. Silica Nanoparticles Crystals and Ordered Coatings Using Lys-Sil and a Novel Coating Device. *Langmuir*, **2007**, *23*, 9924-9928.
- ³² Hartlen, K. D.; Athanasopoulos, A. P. T.; Kitaev, V. Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays. *Langmuir*, **2008**, *24*, 1714-1720.
- ³³ Zhu, J.; Wilkie, C. A. Intercalation Compounds and Clay Nanocomposites. In *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*; Kickelbick, G., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2007, Chap. 4.
- ³⁴ Zhou, C. H.; Keeling, J. Fundamental and Applied Research on Clay Minerals: From Climate and Environment to Nanotechnology. *Appl. Clay Sci.*, **2013**, *74*, 3-9.
- ³⁵ Galimberti, M. Rubber Clay Nanocomposites. In *Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications*. Boczkowska, A., InTech, **2012**.
- ³⁶ www.usgs.gov
- (a) pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm
- (b) pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/smc.htm
- ³⁷ Fu, Y.-T.; Heinz, H. Cleavage Energy of Alkylammonium-Modified Montmorillonite and Relation to Exfoliation in Nanocomposites: Influence of Cation Density, Head Group Structure, and Chain Length. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1595-1605.
- ³⁸ Kim, M. H.; Park, C. I.; Choi, W. M.; Lee, J. W.; Lim, J. G.; Park, O. O.; Kim, J. M. Synthesis and Material Properties of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *92*, 2144-2150.
- ³⁹ Lee, C.-H.; Weng, T. H.; Liu, K. Y.; Lin, K. J.; Lin, K.-F. Two-Dimensional Electrolyte Nature of Exfoliated Montmorillonite Nanoplatelets Fabricated by Soap-Free Emulsion Polymerization and Their Affinity for Cations. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, *118*, 652-658.
- ⁴⁰ Lee, C.-H.; Liu, K.-Y.; Chang, S.-H.; Lin, K.-J.; Lin, J.-J.; Ho, K.-C.; Lin, K.-F. Gelation of Ionic Liquid with Exfoliated Montmorillonite Nanoplatelets and its Application for Quasi-solid-state Dye-sensitized Solar Cells. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *363*, 635-639.
- ⁴¹ Charton, C.; Schiller, N.; Fahland, M.; Holländer, A.; Wedel, A.; Noller, K. Development of High Barrier Films on Flexible Polymer Substrates. *Thin Solid Films*, **2006**, *502*, 99-103.
- ⁴² Chomon, P. L'Emballage Souple dans l'Agro-alimentaire. In *Emballages Magazine*; Grardel, P.-E, Ed.: Paris, 1992.
- ⁴³ Reyné, M. *Les Plastiques dans l'Emballage : Polymères, Technologie de Mise en Forme, Recyclage* ; Hermès Science Publications: Paris, 1991.
- ⁴⁴ Nechifor, C.-D.; Ciobanu, C. L.; Dorohoi, D.-O.; Ciobanu, C. Polymeric Films Properties of Poly(vinyl alcohol) and Poly(hydroxy urethane) in Different Concentrations. *U.P.B. Sci. Bull. Series A*, **2009**, *71*, 97-106.
- ⁴⁵ DeMerlis, C. C.; Schoneker, D. R. Review of the Oral Toxicity of Polyvinyl Alcohol (PVA). *Food Chem. Toxicol.*, **2003**, *41*, 319-326.

- ⁴⁶ *Handbook of Fiber Chemistry*, 2nd Ed. Revised and Expanded,; Lewin, M. and Pearce, E. M., Eds, 1998.
- ⁴⁷ Morancho, J. M.; Salla, J. M.; Cadenato, A.; Fernández-Francos, X.; Ramis, X.; Colomer, P.; Calventus, Y.; Ruíz, R. Kinetic Studies of the Degradation of Poly(vinyl alcohol)-based Proton-conducting Membranes at Low Temperatures. *Thermochim. Acta*, **2011**, 521, 139-147.
- ⁴⁸ Chang, I.-S.; Kim, C.-I.; Nam, B.-U. The Influence of Poly-vinyl-alcohol (PVA) Characteristics on the Physical Stability of Encapsulated Immobilization Media for Advanced Wastewater Treatment. *Process Biochem.*, **2005**, 40, 3050-3054.
- ⁴⁹ Mansur, A. A. P.; Santos, D. B.; Mansur, H. S. A Microstructural Approach to Adherence Mechanism of Poly(vinyl alcohol) Modified Cement Systems to Ceramic Tiles. *Cem. Concr. Res.*, **2007**, 37, 270-282.
- ⁵⁰ Zhang, W.; Zhang, Z.; Wang, X. Investigation on Surface Molecular Conformations and Pervaporation Performance of the Poly(vinyl alcohol) (PVA) Membrane. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 333, 346-353.
- ⁵¹ Gaume, J.; Wong-Wah-Chung, P.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Photochemical Behavior of PVA as an Oxygen-barrier Polymer for Solar Cell Encapsulation. *RSC Adv.*, **2011**, 1, 1471-1481.
- ⁵² Ruckel, E. R.; Arlt, H. G. Jr; Wojcik. R. T. The Chemistry of Tackifying Terpene Resins. In : Adhesion Science and Technology, Springer US, *Polymer Science and Technology*, **1975**, 9, 395-412.
- ⁵³ Liu, S.; Zhou, L.; Yu, S.; Xie, C.; Liu, F.; Song, Z. Polymerization of α -Pinene Using Lewis Acidic Ionic Liquid as Catalyst for Production of Terpene Resin. *Biomass Bioenergy*, **2013**, 57, 238-242.
- ⁵⁴ Binet, M. L.; Commereuc, S.; Chalchat, J. C.; Lacoste, J. Oxidation of Polyterpenes: a Comparison of Poly α , and Poly β , Pinenes Behaviours. Part I – Photo-oxidation. *J. Photochem. Photobiol., A*, **1999**, 120, 45-53.
- ⁵⁵ Binet, M. L.; Commereuc, S.; Verney, V. Thermo-oxidation of Polyterpenes: Influence of the Physical State. *Eur. Polym. J.*, **2000**, 36, 2133-2142.
- ⁵⁶ Pellingra, S. Biodegradable Moisture Barrier Film. United States Patent Application PublicationPub. No.: US 2013/0004760 A1, January 3, 2013.
- ⁵⁷ Balfour, K. G.; Rexius, K. Poly(phenylene ether) Article and Composition. United States Patent, Patent No.: US 8,637,131 B1, January 28, 2014.
- ⁵⁸ Soltes, J.; Zinkel, D. F. Chemistry of Rosin. In: *Naval Stores. Production, Chemistry, Utilization*, Zinkel, D. F. and Russel, J. Eds; Pulp Chemical Association: New-York, 1989, chap. 9, 261-345.
- ⁵⁹ <http://www.drt.fr/>
- ⁶⁰ KICKELBICK, G. Introduction to Hybrid Materials. In *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*. KICKELBICK, G., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2007, Chap. 1.

- ⁶¹ Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of Hybrid Organic-inorganic Nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3559-3592.
- ⁶² Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Applications of Advanced Hybrid Organic-inorganic Nanomaterials: from Laboratory to Market. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 696-753.
- ⁶³ De Oliveira, A. A. R.; Ciminelli, V.; Dantas, M. S. S.; Mansur, H. S.; Pereira, M. M. Acid Character Control of Bioactive Glass/Polyvinyl Alcohol Hybrid Foams Produced by Sol-gel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**, *47*, 335-346.
- ⁶⁴ Mansur, H.S.; Pereira, M. M.; Costa, H. S.; Mansur, A. A. P. Mechanical Behavior of Nanostructured Hybrids Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Bioactive Glass Reinforced with Functionalized Carbon Nanotubes. *J. Nanomater.*, **2012**, *2012*, 1-9.
- ⁶⁵ Andrade, G.; Barbosa-Stancioli, E. F.; Mansur, A. A. P.; Vasconcelos, W. L.; Mansur, H. S. Design of Novel Hybrid Organic-inorganic Nanostructured Biomaterials for Immunoassay Applications. *Biomed. Mater.*, **2006**, *1*, 221-234.
- ⁶⁶ Qiao, J.; Fu, J.; Lin, R.; Ma, J.; Liu, J. Alkaline Solid Polymer Electrolyte Membranes Based on Structurally Modified PVA/PVP with Improved Alkali Stability. *Polymer*, **2010**, *51*, 4850-4859.
- ⁶⁷ Goubard, F.; Vidal, F.; Bazzi, R.; Tillement, O.; Chevrot, C.; Teyssié, D. Synthesis and Luminescent Properties of PEO/Lanthanide Oxide Nanoparticle Hybrid Films. *J. Lumin.*, **2007**, *126*, 289-296.
- ⁶⁸ Jayasekara, R.; Harding, I.; Bowater, I.; Christie, G.B.Y.; Lonergan, G. T. Preparation, Surface Modification and Characterization of Solution Cast Starch PVA Blended Films. *Polym. Test.*, **2004**, *23*, 17-27.
- ⁶⁹ Su, J.-F.; Huang, Z.; Zhao, Y.-H.; Yuan, X.-Y.; Wang, X.-Y., Li, M. Moisture Sorption and Water Vapor Permeability of Soy Protein Isolate/Poly(vinyl alcohol)/Glycerol Blend Films. *Ind. Crops Prod.*, **2010**, *31*, 266-276.
- ⁷⁰ Caseri, W. Nanocomposites of Polymers and Inorganic Particles. In: Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications. Kikelbick, G., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2007, Chap. 2.
- ⁷¹ Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 3893-3957.
- ⁷² Chu, W.-B.; Yang, J.-W.; Liu, T.-J.; Tiu, C.; Guo, J. The Effects of pH, Molecular Weight and Degree of Hydrolysis of Poly(vinyl alcohol) on Slot Die Coating of PVA Suspensions of TiO₂ and SiO₂. *Colloids Surf., A*, **2007**, *302*, 1-10.
- ⁷³ Liu, Y.; Ren, W.; Zhang, L.; Yao, X. New Method for Making porous SiO₂ Thin Films. *Thin Solid Films*, **1999**, *353*, 124-128.
- ⁷⁴ Ng, L. Y.; Leo, C. P.; Mohammad, A. W. Optimizing the Incorporation of Silica Nanoparticles in Polysulfone/Poly(vinyl alcohol) Membranes with Response Surface Methodology. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *121*, 1804-1814.
- ⁷⁵ Kim, S.; Sung, J. H.; Hur, K.; Ahn, K. H.; Lee, S. J. The Effect of Adsorption Kinetics on Film Formation of Silica/PVA Suspension. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *344*, 308-314.

- ⁷⁶ Liu, Y.; Chen, H.; Zhang, L.; Yao, X. Preparation and Characterization of Porous Silica Films by a Modified Base-Catalyzed Sol-Gel Process Containing PVA: I. The Precursor Solution Synthesis. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**, 25, 95-101.
- ⁷⁷ Lin, W.; Zhu, T.; Li, Q.; Yi, S.; Li, Y. Study of Pervaporation for Dehydration of Caprolactam through PVA/Nano Silica Composite Membranes. *Desalination*, **2012**, 285, 39-45.
- ⁷⁸ Xu, Y.; Li, Z.; Fan, W.; Wu, D.; Sun, Y.; Rong, L.; Dong, B. Density Fluctuation in Silica-PVA Hybrid Gels Determined by Small-angle X-ray Scattering. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 225, 116-123.
- ⁷⁹ Hu, W. W.; Zhang, X. H.; Zhang, Q. G.; Liu, Q. L.; Zhu, A. M. Pervaporation Dehydration of Water/Ethanol/Ethyl Acetate Mixtures Using Poly(vinyl alcohol)-Silica Hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 126, 778-787.
- ⁸⁰ Binsu, V. V.; Nagarale, R. K.; Shahi, V. K. Phosphonic Acid Functionalized Aminopropyl triethoxysilane-PVA Composite Material: Organic-inorganic Hybrid Proton-exchange Membranes in Aqueous Media. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4823-4831.
- ⁸¹ Peng, F.; Lu, L.; Sun, H.; Wang, Y.; Wu, H.; Jiang, Z. Correlations between Free Volume Characteristics and Pervaporation Permeability of Novel PVA-GPTMS Hybrid Membranes. *J. Membr. Sci.*, **2006**, 275, 97-104.
- ⁸² Guo, R.; Ma, X.; Hu, C.; Jiang, Z. Novel PVA-silica Nanocomposite Membrane for Pervaporative Dehydration of Ethylene Glycol Aqueous Solution. *Polymer*, **2007**, 48, 2939-2945.
- ⁸³ Yang, C.-C.; Li, Y. J.; Liou, T.-H. Preparation of Novel Poly(vinyl alcohol)/SiO₂ Nanocomposite Membranes by a Sol-gel Process and their Application on Alkaline DMFCs. *Desalination*, **2011**, 276, 366-372.
- ⁸⁴ Guo, R.; Hu, C.; Pan, F.; Wu, H.; Jiang, Z. PVA-GPTMS/TEOS Hybrid Pervaporation Membrane for Dehydration of Ethylene Glycol Aqueous Solution. *J. Membr. Sci.*, **2006**, 281, 454-462.
- ⁸⁵ Razavi, S.; Sabetghadam, A.; Mohammadi, T. Dehydration of Isopropanol by PVA-APTEOS/TEOS Nanocomposite Membranes. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2011**, 89, 148-155.
- ⁸⁶ Wu, Y.; Wu, C.; Li, Y.; Xu, T.; Fu, Y. PVA-silica Anion-exchange Hybrid Membranes Prepared through a Copolymer Crosslinking Agent. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 350, 322-332.
- ⁸⁷ Patil, M. B.; Patil, S. A.; Veerapur, R. S.; Aminabhavi, T. M. Novel Poly(vinyl alcohol)-Tetraethoxysilane Hybrid Matrix Membranes as Oxygen Barriers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104, 273-278.
- ⁸⁸ Uricanu, V.; Donescu, D.; Banu, A. G.; Serban, S.; Olteanu, M.; Dudau, M. Organic-inorganic Hybrids Made from Polymerizable Precursors. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, 85, 120-130.
- ⁸⁹ Lee, C.-F.; Tsai, H.-H.; Wang, L.-Y.; Chen, C.-F.; Chiu, W.-Y. Synthesis and Properties of Silica/Polystyrene/Polyaniline Conductive Composite Particles. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 342-354.
- ⁹⁰ Su, H.-L.; Hsu, J.-M.; Pan, J.-P.; Chern, C.-S. Silica Nanoparticles Modified with Vinyltriethoxysilane and Their Copolymerization with N,N'-Bismaleimide-4,4'-Diphenylmethane. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103, 3600-3608.

- ⁹¹ Chen, G.; Zhou, S.; Gu, G.; Yang, H.; Wu, L. Effects of Surface Properties of Colloidal Silica Particles on Redispersibility and Properties of Acrylic-based Polyurethane/Silica Composites. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *281*, 339-350.
- ⁹² Yokoyama, R.; Suzuki, S.; Shirai, K.; Yamauchi, T.; Tsubokawa, N.; Tsuchimochi, M. Preparation and Properties of Biocompatible Polymer-grafted Silica Nanoparticle. *Eur. Polym. J.*, **2006**, *42*, 3221-3229.
- ⁹³ Duquesne, S.; Jama, C.; Le Bras, M.; Delobel, R.; Recourt, P.; Gloaguen, J. M. Elaboration of EVA-nanoclay Systems-characterization, Thermal Behavior and Fire Performance. *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, *63*, 1141-1148.
- ⁹⁴ Han, B.; Cheng, A.; Ji, G.; Wu, S.; Shen, J. Effect of Organophilic Montmorillonite on Polyurethane/Mmontmorillonite Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 2536-2542.
- ⁹⁵ Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. *Mater. Sci. Eng., R.*, **2000**, *28*, 1-63.
- ⁹⁶ Pavlidou, A.; Papaspyrides, C. D. A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 1119-1198.
- ⁹⁷ Wang, H.-W.; Chang, K.-C.; Yeh, J.-M.; Liou, S.-J. Synthesis and Dielectric Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposite Materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 1368-1373.
- ⁹⁸ Hintze-Bruening, H.; Leroux, F. Nanocomposite Based Multifunctional Coatings. In *New Advances in Vehicular Technology and Automotive Engineering*. Carmo, J. P. and Ribeiro, J. E., Eds, 2012.
- ⁹⁹ Zhang, Z.; Liao, L.; Xia, Z.; Li, C. Montmorillonite-carbon Nanocomposites with Nanosheet and Nanotube Structure: Preparation, Characterization and Structure Evolution. *Appl. Clay Sci.*, **2012**, *55*, 75-82.
- ¹⁰⁰ Gaume, J.; Taviot-Gueho, C.; Cros, S.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Optimization of PVA Clay Nanocomposite for Ultra-barrier Multilayer Encapsulation of Organic Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, *99*, 240-249.
- ¹⁰¹ Wang, M.; Yu, J. H.; Hsieh, A. J.; Rutledge, G. C. Effect of Tethering Chemistry of Cationic Surfactants on Clay Exfoliation, Electrospinning and Diameter of PMMA/Clay Nanocomposite Fibers. *Polymer*, **2010**, *51*, 6295-6302.
- ¹⁰² Sengwa, R. J.; Choudhary, S.; Sankhla, S. Dielectric Properties of Montmorillonite Clay Filled Poly(vinyl alcohol)/Poly(ethylene oxide) Blend Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, **2010**, *70*, 1621-1627.
- ¹⁰³ Sirousazar, M.; Kokabi, M.; Hassan, Z. M.; Bahramian, A. R. Mineral Kaolinite Clay for Preparation of Nanocomposite Hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *125*, E122-E130.
- ¹⁰⁴ Zaarei, D.; Sarabi, A. A.; Sharif, F.; Kassiriha, S. M. Structure, Properties and Corrosion Resistivity of Polymeric Nanocomposite Coatings Based on Layered Silicates. *J. Coat. Technol. Res.*, **2008**, *5*, 241-249.
- ¹⁰⁵ Gaume, J.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Influence of Nanoclays on the Photochemical Behaviour of Poly(vinyl alcohol). *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, *97*, 488-495.

- ¹⁰⁶ Morlat-Therias, S.; Fanton, E.; Gardette, J.-L.; Dintcheva, N. T.; La Mantia, F. P.; Malatesta, V. Photochemical Stabilization of Linear Low-density Polyethylene/Clay Nanocomposites: Towards Durable Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2008**, *93*, 1776-1780.
- ¹⁰⁷ Kokabi, M.; Sirousazar, M.; Hassan, Z. M. PVA-clay Nanocomposite Hydrogels for Wound Dressing. *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 773-781.
- ¹⁰⁸ Sirousazar, M.; Kokabi, M.; Hassan, Z. M.; Bahramian, A. R. Dehydration Kinetics of Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Hydrogels Containing Na-montmorillonite Nanoclay. *Sci. Iran.*, **2011**, *18*, 780-784.
- ¹⁰⁹ Sirousazar, M.; Kokabi, M.; Hassan, Z. M. Swelling Behavior and Structural Characteristics of Polyvinyl Alcohol/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *123*, 50-58.

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/silicates/résine terpénique

La première approche pour former des films et des membranes constitués de PVA, de silice et de résine terpénique a consisté à synthétiser des silicates par le procédé sol-gel *in situ* dans le polymère en présence d'un agent de réticulation. Cette approche, mentionnée dans le chapitre précédent, autorisée du fait des conditions douces de la voie sol-gel, a permis de concevoir des membranes hybrides PVA/silice utilisées dans des domaines variés.¹ L'incorporation de la résine terpénique au mélange PVA/silicates a ensuite conduit à des membranes hybrides PVA/silicates/résine terpénique. Après confirmation de la composition chimique de ces membranes par spectroscopies de photoélectrons induits par rayons X, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire, leurs propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières ont été déterminées par différentes analyses : spectroscopie d'absorption UV-visible, ellipsométrie, analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse, goniométrie, microscopie en champ proche et mesures des perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Ces analyses ont ainsi permis de déterminer l'intérêt des membranes formées pour l'application visée.

III.1. Rappels bibliographiques

La formulation PVA/silice utilisée dans ce chapitre a été adaptée des travaux de Guo *et coll.*, dans lesquels des particules de silice ont été synthétisées *in situ* dans le PVA et ont été réticulées via le γ -glycidioxypropyltriméthoxysilane (GPTMS). Le mécanisme proposé est décrit Schéma III.1.² Ce mécanisme met tout d'abord en jeu la co-hydrolyse du TEOS et du GPTMS dans la solution aqueuse de PVA, ce qui conduit à la formation de groupements silanols. En milieu acide, la fonction époxyde du GPTMS est hydrolysée et forme un groupement hydroxyle. Simultanément, une co-condensation se produit entre les silanols ou les alcoxysilanes. La réticulation s'effectue avec l'époxyde de GPTMS, le GPTMS servant de pont entre le PVA et les particules de silice ou entre les particules de silice. Selon ces auteurs, cet agent réticulant permettrait d'améliorer la flexibilité et la robustesse des membranes hybrides.

L'acide sulfosuccinique (SSA, $\text{COOH-CH}_2\text{-CHSO}_3\text{H-COOH}$) a également été testé comme agent réticulant pour lier un polymère à des particules de silice. Des essais préliminaires d'obtention de films hybrides PVA/silicates ont été réalisés au laboratoire en s'inspirant des travaux de Kim *et coll.* qui ont utilisé ce réticulant (Figure III.1).^{3,4} Dans tous les cas, une forte coloration des films obtenus a été observée et peut être attribuée à la formation de polyacétylènes suite à la déshydratation du PVA catalysée par les fonctions acides de l'acide sulfosuccinique. Cette hypothèse a déjà été proposée par Morancho *et coll.*⁵

La transparence des films étant requise pour une application photovoltaïque, l'agent de couplage GPTMS a été préféré au SSA pour formuler des membranes PVA/TEOS/GPTMS/résine terpénique stables photochimiquement, les plus transparentes et les plus imperméables possible. Les résultats correspondants font l'objet de ce chapitre.

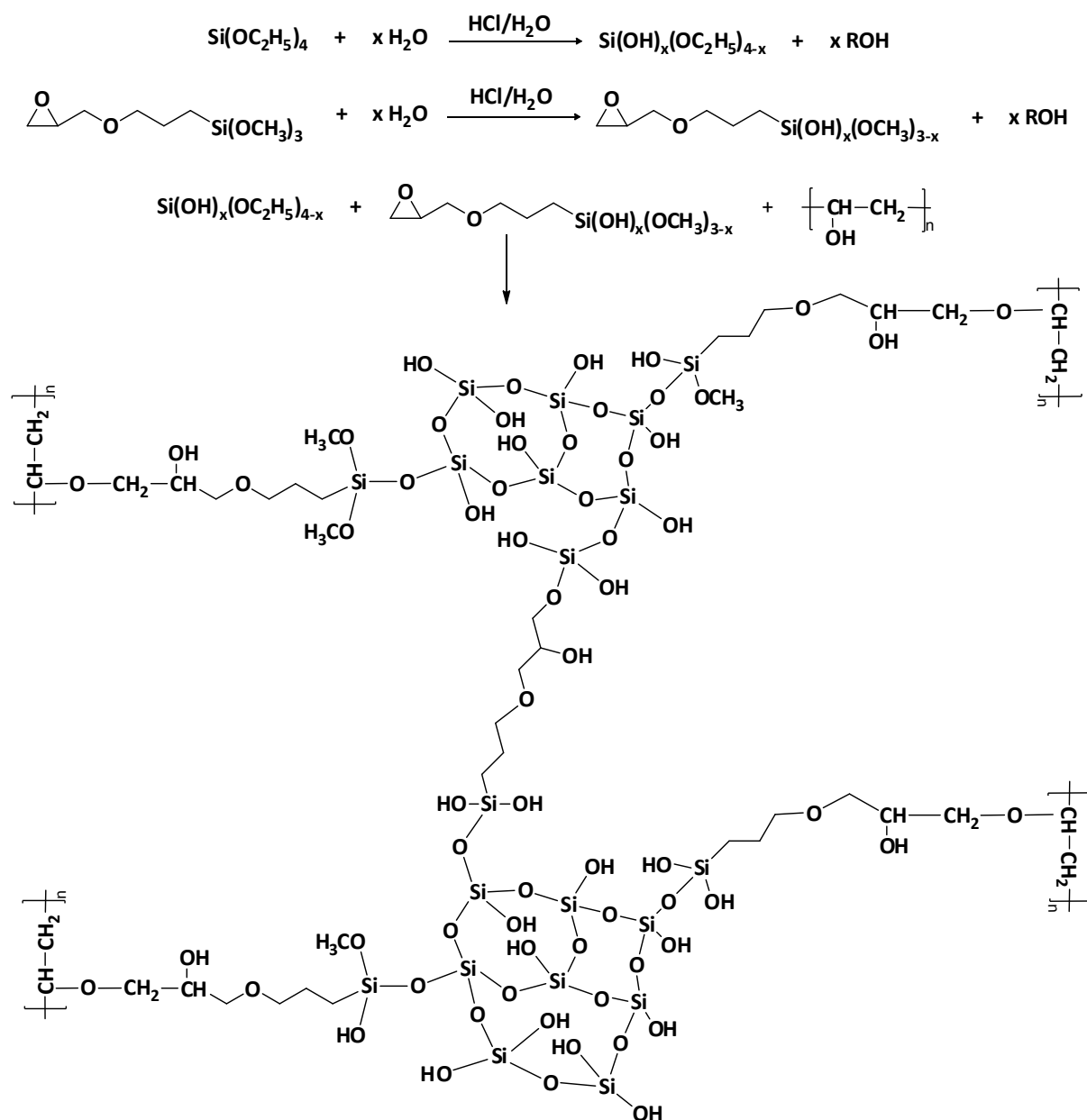


Schéma III.1 : Mécanismes proposés par Guo *et coll.* de l'hydrolyse de TEOS, de l'hydrolyse de GPTMS et des condensations TEOS-TEOS, GPTMS-TEOS et réticulation GPTMS-PVA.²

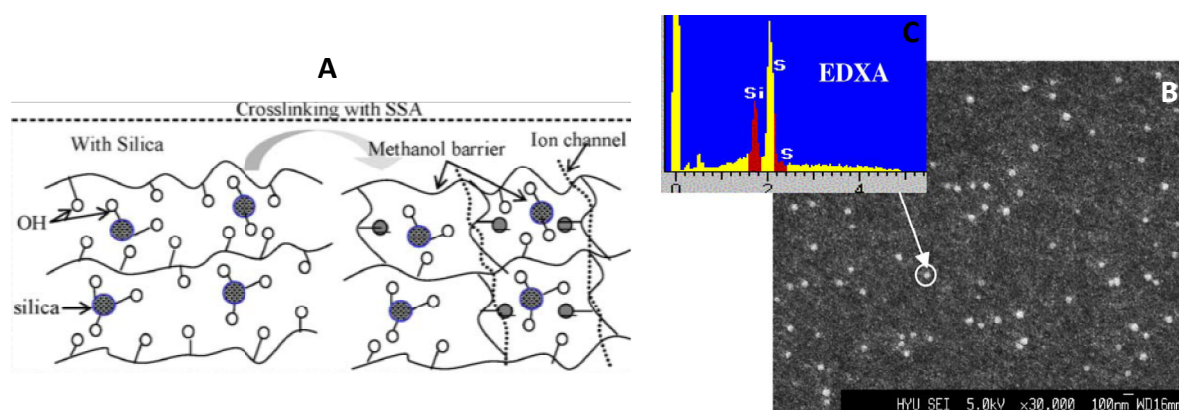


Figure III.1 : (A) Représentation schématique de la réticulation du film hybride par le SSA ; (B) Image de microscopie électronique à balayage d'un film hybride PVA/TEOS/SSA ; (C) Spectre EDX du film.³

III.2. Optimisation des films et des membranes PVA/silicates/résine terpénique

Cette méthode de formation de silicates *in situ* a tout d'abord été mise en œuvre pour élaborer des films minces sur un substrat, puis a été étendue à la préparation de membranes.

III.2.1. Méthode de synthèse

Tout d'abord, la synthèse a consisté à dissoudre le polymère PVA ($M_w = 31 - 50\,000$ g.mol⁻¹) dans l'eau (5% en masse) à 90°C pendant 30 min. Après retour de la solution à température ambiante, le réactif (TEOS) et le réticulant (GPTMS) ont été ajoutés dans la proportion massique PVA : alcoxysilanes (TEOS + GPTMS) de 1 : 1. De l'acide chlorhydrique (HCl, 1 M) a également été introduit pour une concentration finale de $2,15 \cdot 10^{-2}$ M comme catalyseur afin de faciliter l'ouverture du cycle époxyde du réticulant. La solution ainsi obtenue a été vigoureusement agitée à température ambiante pendant 15h. De la résine terpénique (dermulsène RE 802, A 7510, DP 1227 et DP 1228) a ensuite été ajoutée au mélange. Après 30 min sous agitation magnétique, le mélange a été placé dans un bain à ultrasons pendant 90 min afin d'améliorer la dispersion de la résine. Les films ont été formés sur des substrats en verre par plusieurs techniques de dépôt : enduction centrifuge (« spin-coating »), trempage-retrait (« dip-coating ») et enduction par barre (« Doctor-Blading »). Les films ont ensuite été traités thermiquement dans un four à 80°C pendant 2h puis à 150°C pendant 8h afin d'éliminer toutes traces de solvant.

Afin d'obtenir des films hybrides PVA/silicates/résine terpénique transparents et homogènes, la formulation des mélanges a été optimisée. Ainsi, les différentes concentrations, la nature du catalyseur et de la résine et les paramètres de la technique de dépôt employée ont été modifiées afin d'obtenir des films aux propriétés optiques souhaitées (transmittance optique $T > 95\%$ entre 400 et 900 nm).

III.2.2. Influence des conditions opératoires pour l'obtention de silicates

L'influence de la proportion molaire TEOS : GPTMS sur la nature des silicates formés et la transparence optique des films a été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible et par microscopie électronique à balayage basse résolution (MEB (BR)).

Rappels bibliographiques

Dans leurs travaux, Guo *et coll.* ont montré que plus la proportion molaire de GPTMS par rapport à celle de TEOS est élevée, plus les particules sont de petites tailles.² Ainsi sans agent de réticulation, les billes de silice ont un diamètre de 1 à 3 μm , tandis que les billes présentent une taille comprise entre 100 et 200 nm avec 33% de GPTMS. En revanche, aucune nanoparticule n'a été observée par microscopie électronique à balayage en absence de TEOS.

Résultats

D'après la bibliographie, afin de limiter les phénomènes de diffusion d'une part, et de former des nanoparticules de silice, d'autre part, les proportions molaires TEOS : GPTMS de 50 : 50 (**EXP III-1**) et 75 : 25 (**EXP III-2**) ont été choisies. Des particules sphériques de silice de taille inférieure à 100 et à 500 nm respectivement étaient donc attendues. Les films ont été formés par enduction centrifuge à une vitesse de 5000 tr.min⁻¹ pendant 30 s, puis séchés.

L'analyse par microscopie à balayage (MEB) basse et haute résolution indique qu'aucune particule de silice sphérique n'a été formée quelle que soit la proportion molaire TEOS : GPTMS, contrairement aux résultats de Guo *et coll.* (Figure III.2 (A) et (B)).² Cependant, des analyses de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X et de spectroscopie infrarouge en transmission sur les films EXP III-1 ont permis de confirmer la formation de silice. Par conséquent, les films obtenus contiennent de la silice, non pas sous forme de particules sphériques, mais sous forme de silicates réticulés au PVA. Ces résultats sont en accord avec plusieurs études dans la littérature. Ainsi, Uragami *et coll.* n'ont pas observé par microscopie électronique en transmission des particules de silice sphériques.⁶ Ces particules ont seulement été observées lorsque le TEOS a été ajouté en plus grande quantité que le PVA (proportion massique PVA : TEOS de 1 : 1,5).

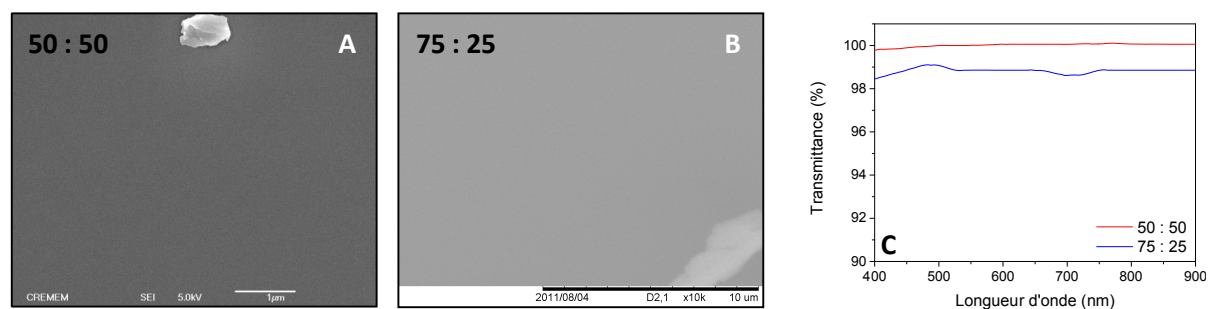


Figure III.2 : Images de microscopie électronique à balayage, (A) haute résolution des films obtenus avec une proportion molaire TEOS : GPTMS de 50 : 50, (B) basse résolution des films obtenus avec une proportion molaire TEOS : GPTMS de 75 : 25. (C) Spectres d'absorption UV-visible des films obtenus avec des proportions molaires TEOS : GPTMS de 50 : 50 et 75 : 25.

Par ailleurs, d'après les analyses en spectroscopie d'absorption UV-visible, les films formés possèdent une transmittance optique supérieure à 99% dans la gamme 400 - 900 nm dans le cas des films EXP III-1 et supérieure à 98% dans le cas de EXP III-2 (Figure III.2 (C)). Par conséquent, le rapport molaire TEOS : GPTMS 50 : 50 a été retenu pour la suite des études.

III.2.3. Influence de l'introduction de la résine

L'originalité de ce travail consiste à introduire de la résine terpénique dans les films PVA/silicates. De manière à éviter l'emploi de solvants organiques peu respectueux de l'environnement, des résines en dispersion aqueuse ont été utilisées. L'aspect blanc laiteux de ces dispersions constituant un handicap potentiel pour l'obtention de films transparents,

leurs conditions d'incorporation (mode opératoire, quantité et nature de la résine) aux solutions PVA/silicates ont donc été optimisées.

Il est important de souligner que lorsque nous parlons de « la quantité de résine incorporée dans la formulation », cela équivaut à la masse de la dispersion aqueuse, qui contient environ 50% en masse d'extrait sec de résine et 50% d'eau et de tensio-actif.

III.2.3.a. Influence de l'ordre d'introduction de la résine et des ultrasons

La résine dermulsène RE 802 a été ajoutée soit simultanément aux ajouts du TEOS, du GPTMS et du catalyseur dans le PVA (**EXP III-3**), soit après 15h de réaction entre le PVA et les alcoxysilanes (**EXP III-4**). La masse de dispersion aqueuse (résine extrait sec + eau + tensio-actif) introduite représentait 10% de la masse totale du mélange (soit 200% par rapport à la masse du PVA). Dans le cas de **EXP III-3**, le mélange total a été agité à température ambiante pendant 15h, avant d'être déposé sur du verre par la technique du trempage-retrait (« dip-coating »). Pour **EXP III-4**, le mélange PVA/alcoxysilane a été agité pendant 15h avant d'y ajouter la résine. Le mélange ainsi obtenu a été agité à température ambiante pendant 5h, puis déposé par dip-coating. Ainsi, contrairement aux synthèses précédentes où l'enduction centrifuge a été employée, une nouvelle technique de dépôt a été testée.

De plus, l'effet des ultrasons sur la dispersion a été étudié dans le cas des mélanges **EXP III-3** et **EXP III-4**. Pour cela, les mélanges utilisés pour élaborer les films **EXP III-3** et **EXP III-4** ont été de nouveau agités à température ambiante pendant environ 20h, puis ont été placés dans un bain à ultrasons pendant 1h30 et enfin déposés sur des substrats en verre par dip-coating pour former respectivement les films **EXP III-5** et **EXP III-6**.

Les différents films ont ensuite été traités thermiquement à 80°C pendant 2h et à 150°C pendant 8h.

L'observation de ces films à la binoculaire a révélé la présence d'agrégats de tailles variées, ces agrégats étant plus petits lors du traitement aux ultrasons (**EXP III-5** et **EXP III-6**). Les films les plus homogènes sont les films **EXP III-6**, qui présentent cependant encore quelques inhomogénéités d'après les images MEB (BR) (Figure III.3 (A)). Par ailleurs, les films préparés après sonication des solutions sont beaucoup plus transparents que ceux élaborés sans sonication (Figure III.3 (B)). En revanche, l'ordre d'introduction des constituants dans les solutions initiales n'a conduit à aucune différence notable sur la transparence des films obtenus.

Au regard de ces résultats, il a été choisi de poursuivre les études avec les conditions suivantes : la résine a été introduite dans le mélange après 15h d'agitation du mélange d'alcoxysilanes dans le PVA, puis le mélange final a été agité magnétiquement à température ambiante pendant 30 min, avant d'être placé dans un bain à ultrasons pendant 90 min.

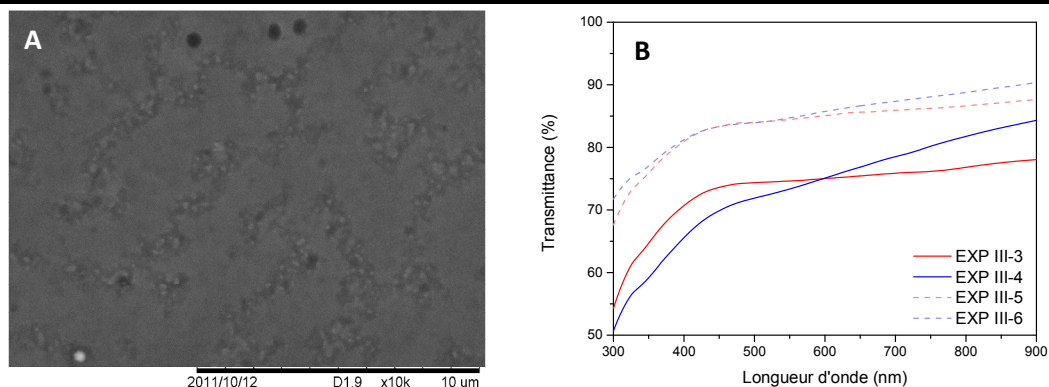


Figure III.3 : (A) Image de microscopie électronique à balayage basse résolution d'un film EXP III-6 ; (B) Spectres d'absorption UV-visible des films EXP III-3, EXP III-4, EXP III-5 et EXP III-6.

III.2.3.b. Influence de la quantité de résine

La dispersion de la résine, l'homogénéité et la transparence des films peuvent être améliorées en optimisant le pourcentage massique de résine introduite. Pour les essais précédents, la masse de la dispersion aqueuse de résine représentait le double de la masse du PVA, ce qui nous a conduits à diminuer cette quantité pour essayer d'améliorer la dispersion de la résine et la transparence des films.

Les films réalisés par la technique de dépôt trempage-retrait ont été formés à partir d'un mélange PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 avec les proportions massiques 1 : 1 : 1 (**EXP III-7-100%**), 1 : 1 : 0,4 (**EXP III-7-40%**) et 1 : 1 : 0,2 (**EXP III-7-20%**).

Comme attendu, les observations à la binoculaire indiquent que la taille et le nombre d'agrégats diminuent lorsque la quantité de résine introduite est de plus en plus faible. De même, la transmittance optique des films formés augmente lorsque la quantité de résine diminue (Figure III.4). Par conséquent, en considérant qu'un film mince ($< 1 \mu\text{m}$) doit avoir une transmittance supérieure ou égale à 95% entre 400 et 900 nm pour l'application visée et être considéré transparent, les films EXP III-7-20% et EXP III-7-40% sont alors transparents.

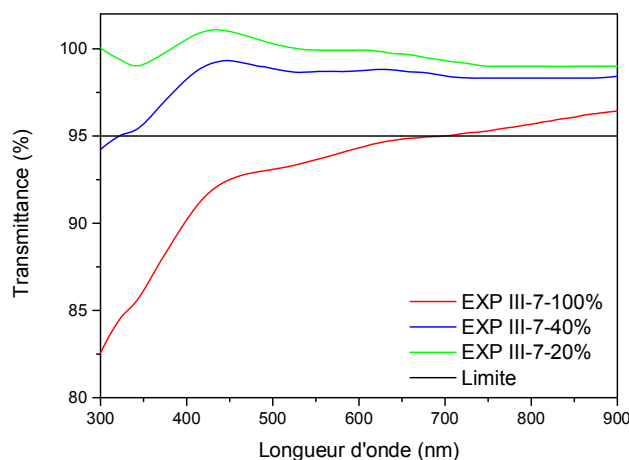


Figure III.4 : Spectres d'absorption UV-visible des films EXP III-7 pour observer l'influence de la quantité de résine introduite sur la transparence des films.

L'objectif du travail étant d'ajouter un maximum de résine tout en formant des films minces transparents, 40% en masse de résine constitue le meilleur compromis.

III.2.3.c. *Influence de la nature de la résine*

Les quatre résines terpéniques en dispersion aqueuses suivantes, fournies par la DRT, ont été employées :

- Dermulsène RE 802 : ester de colophane
- Dermulsène A 7510 : colophane modifiée
- Dermulsène DP 1227 : ester de glycérine dismuté
- Dermulsène DP 1228 : ester de glycérine hydrogéné

Ces résines ont été analysées par spectroscopie infrarouge en transmission (FTIR) afin de confirmer la présence des esters (Figure III.5).

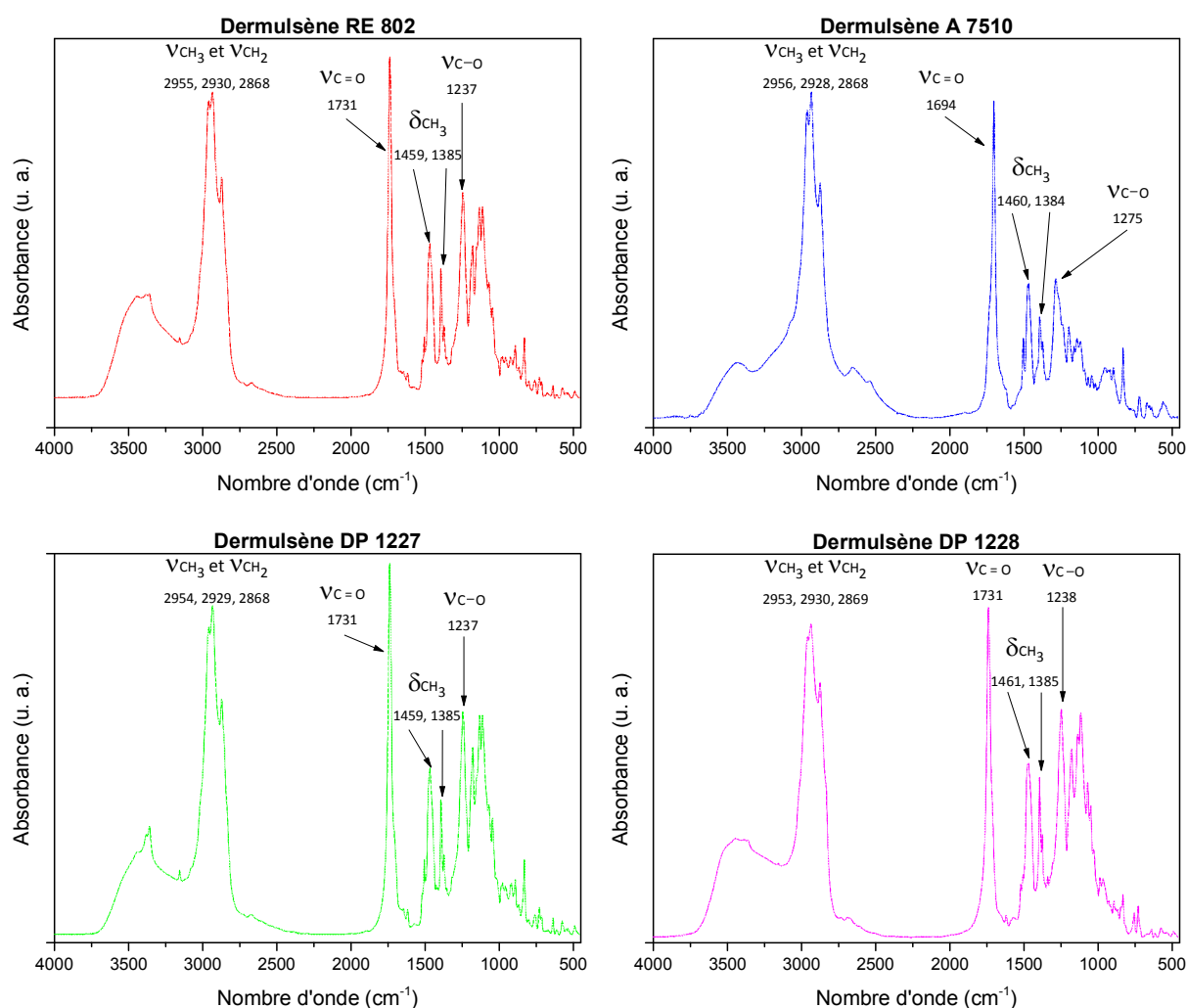


Figure III.5 : Spectres infrarouge en transmission (FTIR) des résines terpéniques dermulsène RE 802, A 7510, DP 1227 et DP 1228.

Ces quatre résines conduisent à des spectres similaires notamment les résines dermulène RE 802, DP 1227 et DP 1228. Les résonances entre 2960 et 2850 cm^{-1} correspondent aux résonances des modes de vibration d'élongation des groupements CH_3 et CH_2 . La résonance détectée à 1730 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation du groupement C=O de la fonction ester. Cette résonance est déplacée à plus basse énergie, i. e. 1695 cm^{-1} pour la résine dermulsène A 7510, suggérant la présence d'une fonction carbonyle conjuguée. Plusieurs résonances sont observées entre 1600 et 450 cm^{-1} , les principales étant détectées à 1460, 1385, 1235, 1170, 1125 et 1105 cm^{-1} . Celles à 1460 et 1385 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de déformations asymétrique et symétrique des groupements méthyle. Par ailleurs, la résonance à 1275 cm^{-1} pour la dermulsène A 7510 et vers 1235 cm^{-1} pour les trois autres résines est associée à la vibration d'élongation de la liaison C-O des fonctions ester. Enfin, les pics à plus basse énergie sont attribuables à des modes de vibration du squelette des différentes molécules constituant les résines. A partir de ces spectres, il est possible de confirmer que ces résines sont principalement composées de groupements esters et de chaînes carbonées, comme indiqué par DRT.

Les mélanges PVA/silicates contenant les résines dermulsène RE 802 (**EXP III-8-R**), A 7510 (**EXP III-8-A**), DP 1227 (**EXP III-8-D27**) et DP 1228 (**EXP III-8-D28**) ont été réalisés dans les mêmes conditions (proportion massique PVA/silicates/résine de 1 : 1 : 0,4) et les films correspondants ont été formés par la technique d'enduction centrifuge à une vitesse de 10 000 tr.min^{-1} pendant 30 s. La transparence et l'épaisseur moyenne de ces films ont été comparées (Figure III.6 et Tableau III.1).

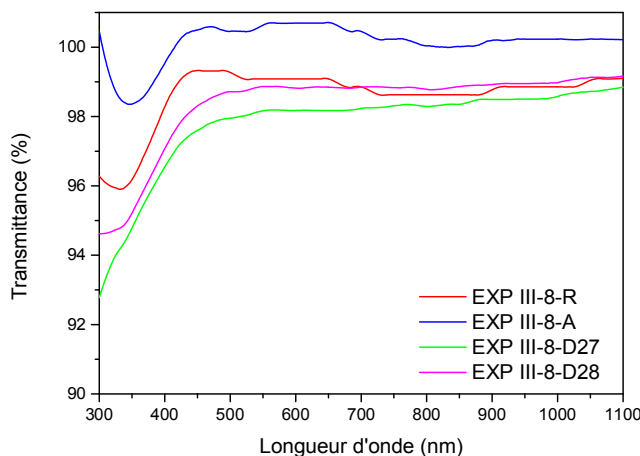


Figure III.6 : Spectres d'absorption UV-visible des films EXP III-8 PVA/silicates/résine terpénique dermulsène RE 802, A 7510, DP 1227 et DP 1228 formés par enduction centrifuge.

Tous les films EXP III-8 sont transparents entre 400 et 1100 nm pour des épaisseurs similaires. Cette première série de mesures conduit à classer les résines suivant l'ordre de performance suivant : A 7510 > RE 802 > DP 1228 > DP 1227. Cependant, lors des dépôts par enduction par barre la résine dermulsène DP 1227 a montré une transmittance meilleure par rapport aux résines dermulsène A 7510 et DP 1228. Par conséquent, toutes les résines

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/silicates/résine terpénique

conduisent à des propriétés optiques comparables, l'épaisseur des films correspondants, i.e. 120 - 140 nm, étant identiques aux incertitudes expérimentales près.

Tableau III.1 : Epaisseurs moyennes des films EXP III-8 PVA/silicates/résine terpénique dermulsène RE 802, A 7510, DP 1227 et DP 1228 mesurées par profilométrie.

Film	Epaisseur (nm)
EXP III-8-R	131 ± 2
EXP III-8-A	129 ± 5
EXP III-8-D27	121 ± 6
EXP III-8-D28	142 ± 5

En résumé, un mode opératoire pour préparer des films minces PVA/silicates/résine, et adapté à l'utilisation de plusieurs résines, a été mis au point avec succès. Ce protocole a permis de préparer des membranes et des films contenant quatre résines de nature différente. Par ailleurs, des caractérisations supplémentaires ont été réalisées sur les films contenant les résines dermulsène RE 802 et dermulsène DP 1227 dont les résultats sont donnés dans ce qui suit.

III.2.3.d. *Influence de la masse molaire du PVA sur la dispersion de la résine*

Le PVA utilisé jusqu'à présent avait une masse molaire comprise entre 31 000 et 50 000 g.mol⁻¹. L'utilisation d'un PVA de masse molaire plus faible, 13 000 - 23 000 g.mol⁻¹, a été explorée, afin de conduire à des épaisseurs de film plus faibles ou de moduler les propriétés de surface et de dispersion.^{7,8}

Les films PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 et DP 1227 avec le PVA (31 - 50 000 g.mol⁻¹) (**EXP III-8**) et le (PVA 13 - 23 000 g.mol⁻¹) (**EXP III-9**) ont été élaborés par enduction centrifuge à 10 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s dans les mêmes conditions (proportion massique PVA : silicates : résine de 1 : 1 : 0,4). Les différents films préparés sont listés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Nomenclature utilisée pour désigner les différents films élaborés suivant la nature du PVA et de la résine employés, avec ou sans présence de silicates et épaisseurs moyennes des films mesurées par profilométrie. P = PVA ; R = RE 802 ; D27 = DP 1227.

Film	Masse molaire du PVA (g.mol ⁻¹)	Silicates/résine	Epaisseur (nm)
EXP III-8-P	31 000 - 50 000	-	78 ± 5
EXP III-8-R	31 000 - 50 000	Silicates/RE 802	131 ± 2
EXP III-8-D27	31 000 - 50 000	Silicates/DP 1227	121 ± 6
EXP III-9-P	13 000 - 23 000	-	63 ± 5
EXP III-9-R	13 000 - 23 000	Silicates/RE 802	75 ± 6
EXP III-9-D27	13 000 - 23 000	Silicates/DP 1227	87 ± 19

L'étude par spectroscopie d'absorption UV-visible et la mesure des épaisseurs par profilométrie ont permis de comparer les films EXP III-8 et EXP III-9 (Figure III.7 et Tableau III.2).

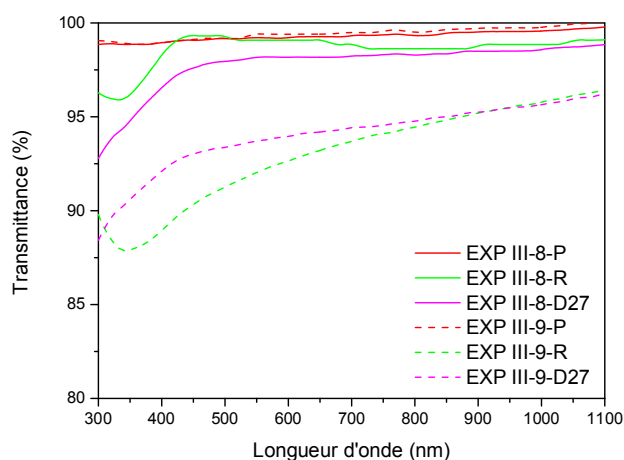


Figure III.7 : Spectres d'absorption UV-visible des films EXP III-8 avec PVA₃₁₋₅₀₀₀₀ et des films EXP III-9 avec PVA₁₃₋₂₃₀₀₀.

Tout d'abord, les films sans résine EXP III-8-P et EXP III-9-P présentent une transmittance identique entre 300 et 1100 nm et sont parfaitement transparents. En revanche, les films EXP III-9-R et EXP III-9-D27 possèdent des transmittances inférieures à 95% entre 400 et 1000 nm, valeurs nettement inférieures à celles observées pour les films EXP III-8-R et EXP III-8-D27. Par ailleurs, les films EXP III-9 étant d'épaisseur plus faible que celle des films EXP III-8, leurs transmittances plus faibles ne sont pas liées à une augmentation d'épaisseur. Par conséquent, ces résultats suggèrent que les résines ne sont pas correctement dispersées dans le PVA de masse molaire 13 000 - 23 000 g.mol⁻¹. Le PVA de plus faible masse moléculaire n'est donc pas adapté à l'obtention de films transparents dans le visible.

III.2.4. Influence de la technique de dépôt sur les films formés

Différentes techniques de dépôt telles que l'enduction centrifuge, le trempage-retrait ou l'enduction par barre ont été testées pour préparer des films minces sur des substrats en verre. Les différents paramètres de dépôt de chaque technique ont été étudiés afin de déterminer la méthode permettant d'obtenir des films de transparence élevée et d'épaisseur homogène.

III.2.4.a. Dépôt par enduction centrifuge (« spin-coating »)

La vitesse et la durée de rotation sont deux des paramètres clefs régissant l'épaisseur et l'homogénéité des films obtenus par enduction centrifuge. En utilisant des substrats en verre de 2,5 cm², les différentes vitesses de dépôt ont été balayées de 500 à 10 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s. Pour deux vitesses de dépôts, la durée de l'enduction centrifuge a été variée

entre 10 et 30 s. Le Tableau III.3 récapitule les expériences (EXP III-10) réalisées dans les proportions massiques PVA : silicates : résine dermulsène de 1 : 1 : 2 (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Paramètres de l'enduction centrifuge pour former les films EXP III-10 sur des substrats de 2,5 cm².

Film	Vitesse (tr.min ⁻¹)	Durée (s)
EXP III-10-500-30	500	30
EXP III-10-1000-10	1 000	10
EXP III-10-1000-20	1 000	20
EXP III-10-1000-30	1 000	30
EXP III-10-2000-30	2 000	30
EXP III-10-5000-10	2 000	10
EXP III-10-5000-20	2 000	20
EXP III-10-5000-30	5 000	30
EXP III-10-7500-30	7 500	30
EXP III-10-10000-30	10 000	30

Tout d'abord, les films les plus transparents ont été obtenus en utilisant la vitesse de rotation la plus élevée, i.e. 10 000 tr.min⁻¹ (Figure III.8 (A)). Une diminution de cette vitesse à 500 tr.min⁻¹ a conduit à une chute drastique de la transmittance dont les valeurs sont inférieures à 60% entre 300 et 800 nm. Cette tendance est en accord avec l'obtention de films plus minces lorsque la vitesse de rotation du substrat est plus élevée.

En revanche, la variation du temps de rotation a fourni deux tendances contraires (Figure III.8 (B)).

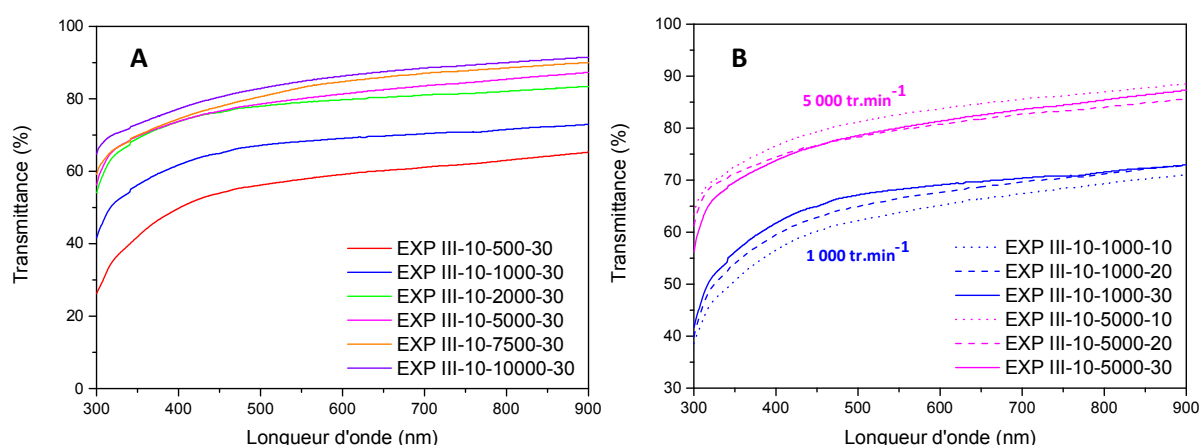


Figure III.8 : Spectres d'absorption UV-visible des films EXP III-10 PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 formés en fonction (A) de la vitesse et (B) de la durée de rotation de la technique par enduction centrifuge sur des substrats de 2,5 cm².

En effet, plus le temps de rotation est long, plus les films sont transparents lorsque les films sont élaborés à $1\,000\text{ tr.min}^{-1}$, tandis que la tendance inverse a été observée à $5\,000\text{ tr.min}^{-1}$. Cependant, les variations de transparence étant faibles dans les deux cas, la durée de rotation n'est pas considérée comme critique.

D'autre part, l'homogénéité de l'épaisseur des films formés a été vérifiée en mesurant par profilométrie l'épaisseur des films élaborés à $10\,000\text{ tr.min}^{-1}$ sur plusieurs zones du substrat (EXP III-8) (Tableau III.2). Aux incertitudes de mesures près, l'épaisseur des films est quasi-constante sur la totalité de la surface des substrats. De manière à vérifier que cette homogénéité en épaisseur pouvait être obtenue pour des films de plus grande surface, des films ont été formés par enduction centrifuge d'une solution PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 avec les proportions massiques 1 : 1 : 0,4 sur des lames de microscopie en verre de $2,6\text{ cm} \times 7,6\text{ cm}$ (soit 20 cm^2) (EXP III-11). Les vitesses de rotation de 500 (EXP III-11-500), 1 000 (EXP III-11-1000) et 2 000 tr.min^{-1} (EXP III-11-2000) avec une durée de rotation fixée à 30 s ont été testées.

Les spectres d'absorption UV-visible des films EXP III-11-1000 et EXP III-11-2000 sont transparents dans la gamme du visible, mais ont une transmittance inférieure à 95% entre 300 et 380 nm pour les films EXP III-11-2000 et entre 300 et 420 nm pour les films EXP III-11-1000 (Figure III.9). En revanche, les films EXP III-11-500 présentent des transmittances inférieures à 95% de 300 à 740 nm.

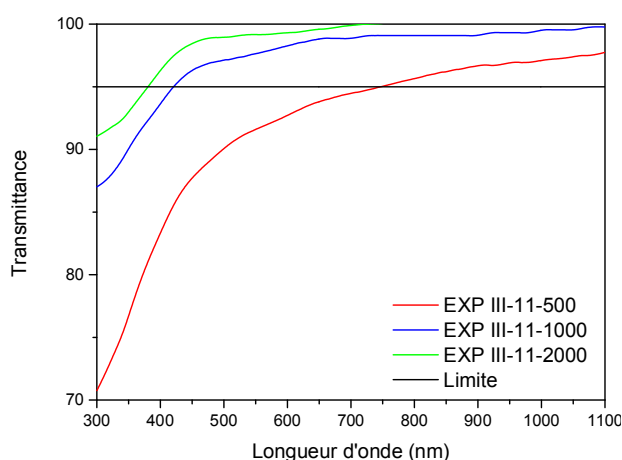


Figure III.9 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 EXP III-11 formés en fonction de la vitesse de rotation de la technique d'enduction centrifuge sur des substrats de 20 cm^2 .

Par ailleurs des mesures d'épaisseur effectuées en plusieurs points des films confirment que les films les plus minces et donc les plus transparents ont été obtenus avec les vitesses les plus élevées (Tableau III.4).

Tableau III.4 : Epaisseurs moyennes des films EXP III-11 PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 formés en fonction de la vitesse de rotation de la technique d'enduction centrifuge sur des substrats de 20 cm².

Film	Epaisseur (nm)	Ecart-type relatif (%)
EXP III-11-500	763 ± 69	9
EXP III-11-1000	383 ± 17	5
EXP III-11-2000	234 ± 20	9

Les écarts-types relatifs de ces épaisseurs sont inférieurs à 10%. En résumé, des films (EXP III-11-1000) de 20 cm², transparents entre 420 et 1100 nm, épais (385 nm) et réguliers ont été obtenus avec la technique de dépôt par enduction centrifuge.

III.2.4.b. Dépôt par trempage-retrait (« dip-coating »)

Différents programmes pour le dépôt par trempage-retrait ont été testés (**EXP III-12**). Les principaux paramètres de cette technique de dépôt sont les suivants : la vitesse de descente du substrat dans la solution fixée à 100 mm.min⁻¹, la vitesse de remontée du substrat en mm.min⁻¹, le temps d'attente dans la solution fixé à 5s et le temps d'attente juste après la sortie du substrat de la solution qui était de 5s. D'une manière générale, plus la vitesse de remontée est rapide, plus le film est épais. Ainsi, des films notés **EXP III-12-10**, **EXP III-12-40** et **EXP III-12-100** ont été formés à des vitesses respectives de 10, 40 ou 100 mm.min⁻¹, à partir d'une solution contenant du PVA, des alcoxy-silanes et de la résine dermulsène RE 802 dans les proportions massiques de 1 : 1 : 2.

La Figure III.10 révèle que plus la vitesse de remontée est faible, plus le film est transparent. Par conséquent, la vitesse de 10 mm.min⁻¹ est la plus pertinente pour obtenir un film le plus transparent possible par cette méthode de dépôt.

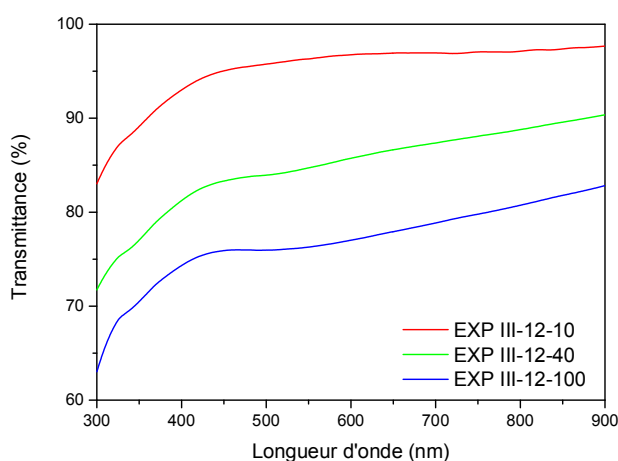


Figure III.10 : Spectres d'absorption UV-visible des films EXP III-12 en fonction de la vitesse de remontée de la technique par trempage-retrait.

Les épaisseurs de certains films élaborés par trempage-retrait ont été mesurées avec un profilomètre. Ces épaisseurs varient de 500 nm à 2-3 µm suivant la zone mesurée, les

films étant plus épais aux bords du substrat. Cette technique de dépôt n'est donc pas adaptée à l'obtention de films d'épaisseur homogène sur des substrats de surface faible (20 cm^2) et n'a donc pas été employée par la suite.

III.2.4.c. Dépôt par enduction par barre (« Doctor Blading »)

Après avoir vérifié la possibilité de former des films par la technique d'enduction par barre (Figure III.11), les paramètres de dépôt, c'est-à-dire la vitesse de la lame, le volume de solution et le mode opératoire pour déposer la solution, ont été optimisés (**EXP III-13**), afin d'obtenir une épaisseur régulière sur toute la longueur de la lame de verre. Dans ce but, la vitesse de la lame a été fixée à $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$, 5 mm.s^{-1} ou $7,5 \text{ mm.s}^{-1}$, le volume de solution placé sur la lame étant de $50 \mu\text{L}$ ou $60 \mu\text{L}$.

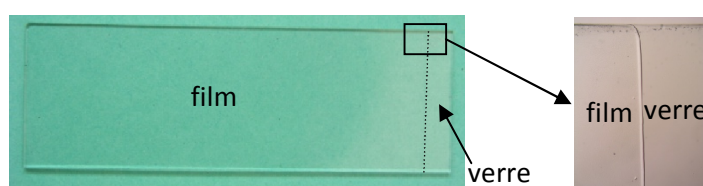


Figure III.11 : Photographie d'un film PVA/silicates/résine RE 802 (proportions massiques 1 : 1 : 0,4) élaboré par enduction par barre sur une lame de microscopie en verre de 20 cm^2 et vue à la binoculaire ($\times 12$) de l'interface entre le verre recouvert du film et non recouvert.

Le mode opératoire classique consiste à déposer la totalité de la solution sur la lame avant le déplacement de celle-ci. Cependant, de manière à mieux contrôler l'épaisseur des films, différentes méthodes d'ajout de la solution ont été testées. La première consiste à introduire la moitié du volume de solution de dépôt avant le déplacement de la lame, puis d'ajouter le reste en continu sur les deux derniers tiers de la lame (Schéma III.2, méthode 1). La seconde méthode consiste à introduire la solution en continu lors du déplacement de la lame (Schéma III.2, méthode 2).

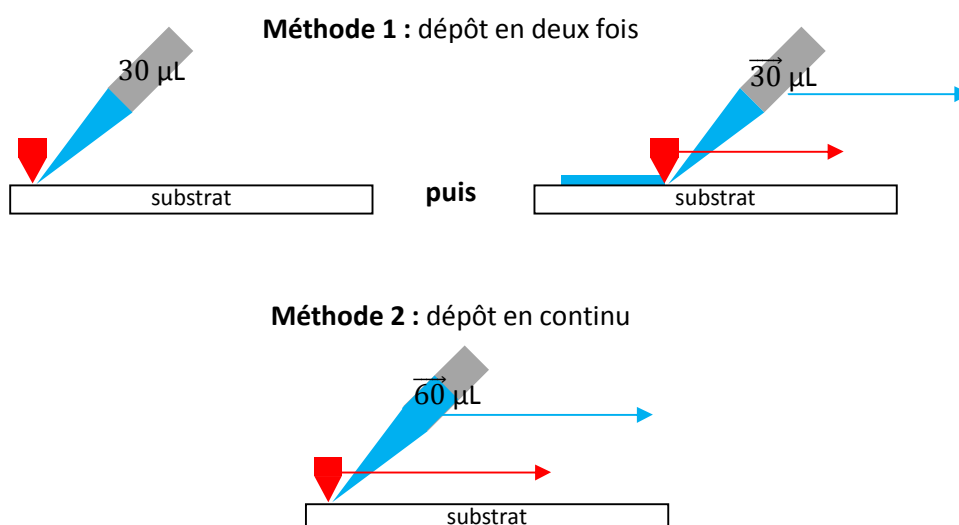


Schéma III.2 : Différentes méthodes d'introduction de la solution de dépôt lors de l'élaboration des films par enduction par barre.

Ainsi, dix essais ont été réalisés avec une solution de PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 (proportions massiques 1 : 1 : 0,4) sur des lames de microscopie en verre de 2,6 cm x 7,6 cm (20 cm²), leurs paramètres étant listés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 : Paramètres étudiés de la technique d'enduction par barre pour former les films EXP III-13 sur des substrats de 20 cm² et épaisseurs moyennes des films EXP III-13 calculées par profilométrie. (a) Dépôt via la méthode d'introduction 1 et (b) dépôt via la méthode d'introduction 2.

Film	Volume de solution (μL)	Vitesse de la lame (mm.s^{-1})	Epaisseur (nm)
EXP III-13-50-2,5	50	2,5	465 \pm 175
EXP III-13-50-5	50	5	510 \pm 160
EXP III-13-50-7,5	50	7,5	715 \pm 430
EXP III-13-60-2,5	60	2,5	485 \pm 50
EXP III-13-60-5	60	5	680 \pm 265
EXP III-13-60-7,5	60	7,5	995 \pm 360
EXP III-13-60-2,5-méth1	30 + $\overrightarrow{30^a}$	2,5	505 \pm 95
EXP III-13-60-5-méth1	30 + $\overrightarrow{30^a}$	5	390 \pm 145
EXP III-13-60-7,5-méth1	30 + $\overrightarrow{30^a}$	7,5	1010 \pm 260
EXP III-13-60-2,5-méth2	$\overrightarrow{60^b}$	2,5	645 \pm 65

Les spectres d'absorption UV-visible des différents films obtenus sont présentés en Figure III.12. Les différents films formés ne sont pas tous transparents sur toute la gamme du visible du fait de leur épaisseur supérieure à 400 nm. Les Figure III.12 (A) et (B) montrent qu'avec une vitesse plus faible ou avec un volume de solution plus important les films absorbent plus. En utilisant les méthodes de dépôt 1 et 2 (Figure III.12 (C)), les films réalisés à 2,5 mm.s^{-1} ou 5 mm.s^{-1} possèdent des transmittances comparables aux films réalisés via la méthode de dépôt classique et 60 μL de solution (Figure III.12 (B)). Les films réalisés à partir de la méthode d'introduction 1 et la vitesse de 7,5 mm.s^{-1} possèdent une transmittance très faible du fait de la difficulté à déposer de façon régulière la solution selon la méthode 1 à une vitesse plus importante. Les méthodes d'introduction de la solution 1 et 2 n'apportent donc pas d'améliorations comparée à la méthode classique.

Les épaisseurs mesurées par profilométrie ne sont pas homogènes, les écarts-types étant très élevés (Tableau III.5). Ainsi, l'épaisseur du film diminue au fur et à mesure du parcours de la lame quelle que soit la méthode d'introduction de la solution. Bien qu'elle permette d'élaborer des films de grande surface, il semble très difficile d'obtenir des films d'épaisseur régulière avec cette technique de dépôt.

Finalement, le dépôt par enduction centrifuge s'est révélée être la technique de dépôt la plus adaptée pour former des films minces homogènes et transparents dans le visible.

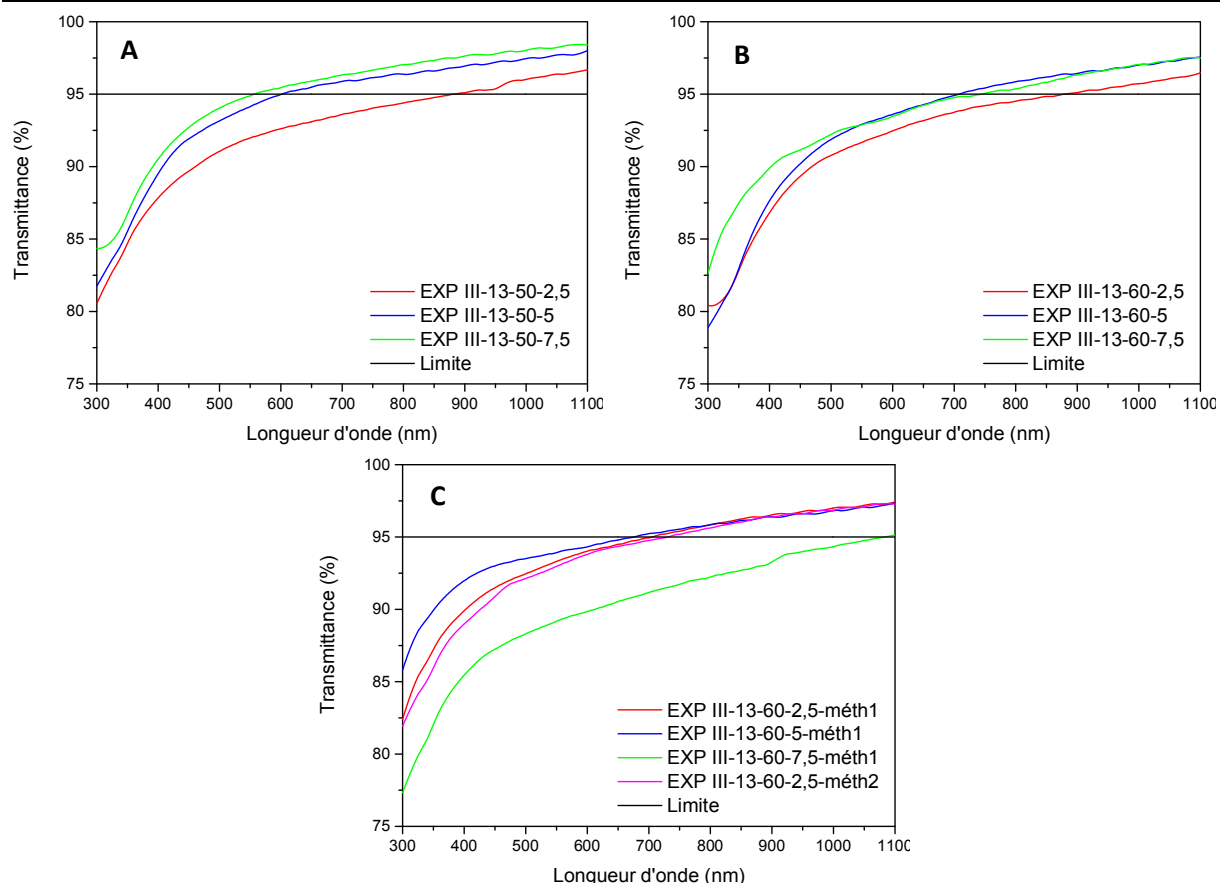


Figure III.12 : Spectres d'absorption UV-visible des films EXP III-13 PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 formés par la technique d'enduction par barre, (A) avec 50 μL de solution et une vitesse variable, (B) avec 60 μL de solution et une vitesse variable et (C) avec 60 μL de solution, une vitesse variable et avec la méthode d'introduction 1 ou 2.

III.2.5. Elaboration de membranes

La méthode pour former des membranes a consisté à déposer un certain volume de solution dans un récipient, puis à évaporer le solvant dans les conditions ambiantes.

III.2.5.a. Récipients

Différents récipients tels que des nacelles de pesée en polystyrène ou des boîtes de pétri en verre ont été testés pour élaborer des membranes hybrides (Figure III.13).

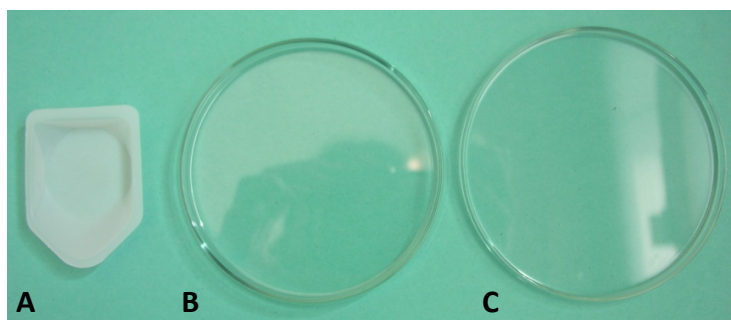


Figure III.13 : (A) Nacelle de pesée en polystyrène (7 cm^2) ; (B) Boîte de pétri en verre (65 cm^2) ; (C) Couverture de boîte de pétri (75 cm^2).

La surface des nacelles en polystyrène étant faible, des volumes de 1 ou 2 mL ont été prélevés à l'aide d'une seringue graduée afin de former des membranes d'épaisseur de 50 et 120 μm respectivement. Pour concevoir des membranes d'épaisseur comprise entre 25 et 40 μm , des volumes compris entre 5 et 7 mL (suivant la nature de la solution) ont été prélevés puis transférés dans les boîtes ou les couvercles des boîtes de pétri. Le solvant a ensuite été évaporé à température ambiante et à pression atmosphérique.

Lorsque le dépôt a été réalisé dans la nacelle en polystyrène (**EXP III-14**), toutes les membranes, qu'elles contiennent ou non des silicates et de la résine, ont pu être facilement décollées de la nacelle (Figure III.14). Cependant, quelle que soit la composition de la solution de dépôt, toutes les membranes préparées à l'aide des nacelles en polystyrène diffusaient la lumière. Cette diffusion est probablement liée à la création d'une rugosité du fait de la surface non lisse de la nacelle en polystyrène.

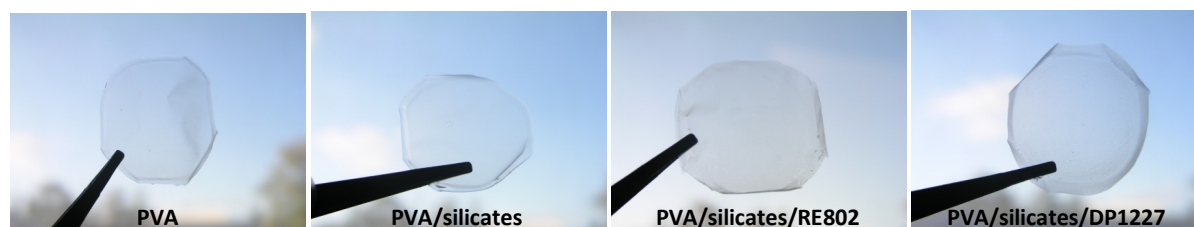


Figure III.14 : Photographies des membranes EXP III-14 réalisées dans des nacelles en polystyrène.

En revanche, l'utilisation des couvercles de boîte de pétri en verre a permis d'obtenir des membranes (**EXP III-15**) diffusant beaucoup moins la lumière, les membranes PVA et PVA/silicates étant transparentes à l'œil nu, et celles contenant de la résine étant très légèrement opaques (Figure III.15). En résumé, l'emploi de récipients en verre (boîte de pétri ou couvercle) s'est avéré le plus prometteur pour élaborer des membranes hybrides.

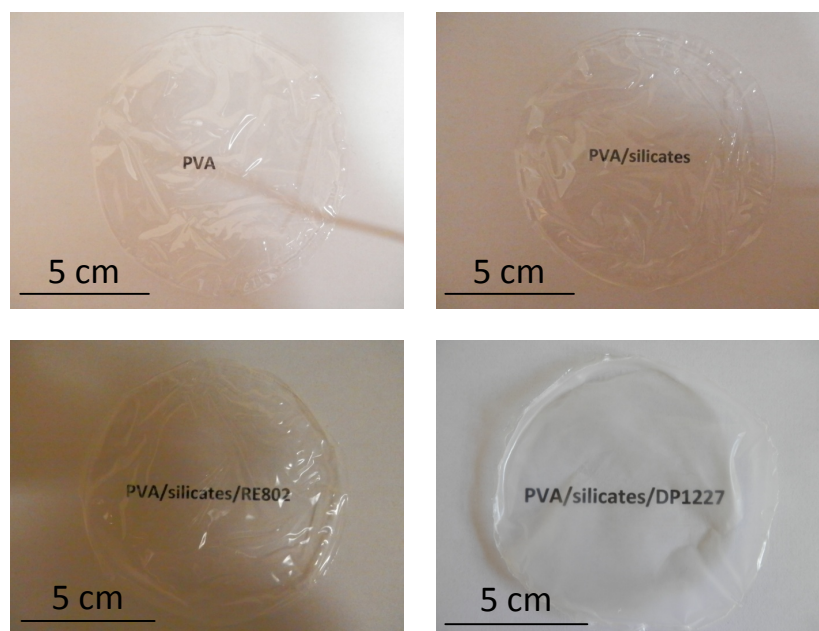


Figure III.15 : Photographies des films EXP III-15 réalisés dans des couvercles de boîte de pétri en verre.

III.2.5.b. Influence des conditions d'évaporation du solvant

Dans les essais préliminaires décrits ci-dessus, l'élimination du solvant a été réalisée à pression et température ambiantes. Afin d'obtenir des épaisseurs de membrane les plus régulières possible, plusieurs conditions d'évaporation du solvant ont été testées. Ainsi, l'évaporation a été réalisée soit à température ambiante ou à 80°C dans une étuve à pression atmosphérique, soit dans une étuve à 120 ou 80°C sous pression réduite (0 à 100 mbar). Suivant les conditions employées, la durée du séchage a été variable.

A pression inférieure ou égale à 100 mbar (ou moins), les films présentaient des bulles quelle que soit la durée du séchage. Par ailleurs, un séchage à 120°C a conduit à une évaporation trop rapide du solvant dans certaines zones, entraînant des problèmes de décollement de la membrane. Ce comportement a été attribué à l'existence de gradients de température dans l'étuve. En revanche, des membranes PVA ont pu être obtenues et décollées lorsque l'évaporation a été effectuée à 80°C et à pression atmosphérique pendant 1h. Cependant, les membranes étaient peu homogènes en épaisseur. Une tendance similaire a été observée pour les membranes PVA/silicates/résine RE 802. Ainsi, après séchage à 80°C pendant 30 min, la moyenne des épaisseurs des membranes PVA/silicates/résine RE 802 obtenues était de $40 \pm 11 \mu\text{m}$, l'écart-type de cette moyenne étant particulièrement élevé. En résumé, la modification des conditions de séchage n'ayant pas abouti à des membranes d'épaisseur plus homogène, les conditions retenues par la suite sont les suivantes : le solvant a été évaporé sous la hotte, à température ambiante et pression atmosphérique, pendant une nuit pour des membranes PVA (7mL) et pendant 4 à 6h pour les membranes PVA/silicates (5 mL), PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 (5 mL) et PVA/silicates/résine dermulsène DP 1227 (4,4 mL). Après le décollement des membranes des récipients, celles-ci ont été traitées thermiquement à 60°C pendant 24 h pour réaliser l'élimination complète du solvant.

III.2.6. Méthode de préparation optimisée des films PVA/silicates/résine terpénique

Suite aux optimisations réalisées, les procédures expérimentales suivantes ont été proposées pour concevoir des films ou des membranes hybrides PVA/silicates/résine.

Tout d'abord, les solutions de précurseurs ont été préparées de la manière suivante. Le polymère PVA (4 g, $M_w = 31 - 50\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) a été dissout dans l'eau (76 mL, 5% en masse) à 90°C pendant 30 min. Après retour de la solution à température ambiante, le TEOS (1,87 g soit 0,11 M), et le GPTMS (2,13 g soit 0,11M), ont été ajoutés dans la proportion massique PVA : silicates de 1 : 1. De l'acide chlorhydrique (HCl, 1M, 1,76 mL) a également été ajouté avec une concentration de $2,15.10^{-2} \text{ M}$. La solution ainsi obtenue a été agitée vigoureusement à température ambiante pendant 15h. De la résine terpénique (dermulsène RE 802 ou DP 1227, 1,6 g) a ensuite été ajoutée au mélange dans les proportions massiques PVA : résine de 1 : 0,4. Après 30 min sous agitation magnétique, le mélange a été placé dans un bain à ultrasons pendant 90 min.

Les films minces ont été préparés sur des substrats en verre (2,5 ou 20 cm²) par enduction centrifuge (« spin-coating ») des solutions précédentes à 1 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s. Les films ont ensuite été traités thermiquement dans un four à 100°C pendant 10h.

Parallèlement, des membranes ont été élaborées dans des couvercles de boîtes de pétri en verre, en prélevant 7 mL de solution de PVA, ou 5 mL de solution PVA/silicates ou 5 mL de solution de PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 ou 4,4 mL de solution de PVA/silicates/résine dermulsène DP 1227. Le solvant a ensuite été évaporé à température ambiante et à pression atmosphérique pendant la nuit pour les membranes PVA et pendant 4 à 6h pour les autres membranes. Les membranes décollées ont finalement été traitées thermiquement dans une étuve à 60°C pendant 24h.

III.2.7. Comparaison avec l'encapsulant EVA de Solarezo

De manière à comparer les performances des films contenant du PVA, des silicates et de la résine terpénique, à celles de l'encapsulant utilisé par Solarezo (le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)), des films d'EVA d'épaisseur semblable aux films PVA ont été élaborés. Dans ce but, des morceaux d'EVA ont été dissout dans du THF (4% d'EVA en masse dans le THF) à 50°C pendant 30 min. Après retour à température ambiante, la solution limpide obtenue a été déposée sur des substrats en verre par enduction centrifuge à 10 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s pour conduire à des films. Parallèlement, des films de PVA ont été réalisés à partir d'une solution de PVA à 5% en masse dans l'eau et avec le même programme de « spin-coating ». Ces films d'EVA et de PVA ont ensuite été traités thermiquement à 80°C pendant 2h et à 150°C pendant 8h.

III.3. Préparation de films et de membranes PVA/silicates/résine via la méthode optimisée

A partir de la méthode de préparation optimisée des films PVA/silicates/résine terpénique (§ III.2.6), des films et des membranes PVA/silicates, PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 et PVA/silicates/résine dermulsène DP 1227 nommés respectivement **PS**, **PSR** et **PSD27** ont été préparés. Toutes les préparations et plusieurs analyses ont été effectuées au moins trois fois pour contrôler la reproductibilité des expériences.

III.3.1. Formation des films PVA/silicates/résine terpénique

Afin de confirmer la formation de films sur substrats en verre, des analyses en microscopie électronique à balayage basse résolution (MEB(BR)) sur la tranche des substrats ont été effectuées (Figure III.16). Les images enregistrées ont également permis d'estimer les épaisseurs minimales et maximales des films issus des trois batchs (Tableau III.6).

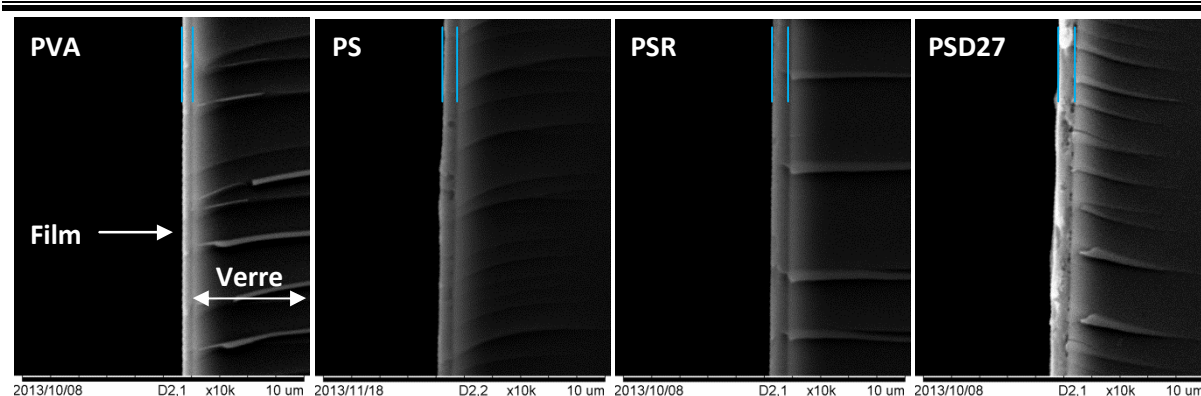


Figure III.16 : Images de microscopie à balayage basse résolution (MEB(BR)) des films PVA, PVA/silicates (PS), PVA/silicates/résine RE802 (PSR) et PVA/silicates/résine DP 1227 (PSD27) déposés sur des substrats en verre par enduction centrifuge à 1 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s.

Tableau III.6 : Epaisseurs minimales et maximales estimées à partir des images MEB (BR) (vues en tranche) et épaisseurs moyennes calculées par profilométrie des films PVA, PS, PSR et PSD27, exposés ou non au rayonnement UV. Moyennes réalisées sur 3 batchs.

Films	MEB	PROFILOMETRIE	
	Non exposés aux UV	Non exposés aux UV	Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312$ nm)
PVA	350 - 450	380 ± 25	380 ± 30
PS	525 - 625	575 ± 85	570 ± 90
PSR	500 - 675	570 ± 50	575 ± 40
PSD27	375 - 700	545 ± 55	550 ± 50

Les films constitués de silicates sont plus épais que les films PVA, ce qui est probablement lié à la formation du réseau de silicates dans le PVA et de sa réticulation au PVA. Ces épaisseurs ont été calculées plus précisément par profilométrie et sont en bon accord avec les estimations issues des images MEB (BR) (Tableau III.6). Les films de PVA possèdent une épaisseur de 380 nm, tandis que les films PS, PSR et PSD27 présentent des épaisseurs d'environ 550 nm. Les écarts-types relatifs sont inférieurs ou égal à 10% dans le cas des films PVA (7%), PSR (8%) et PSD27 (10%) et cet écart-type est de 15% dans le cas des films PS. Ces écarts-types sont donc acceptables.

Afin d'évaluer la stabilité des films sous rayonnement UV, leur épaisseur a été déterminée après exposition accélérée sous UV à $\lambda = 312$ nm pendant 15h (sous oxygène) (Tableau III.6). Les épaisseurs mesurées par profilométrie après exposition aux UV sont identiques aux épaisseurs calculées avant exposition aux UV, suggérant que les UV ont une faible influence sur l'épaisseur des films.

La stabilité des films PVA a été comparée à la stabilité des films EVA de Solarezo après vieillissement accéléré sous rayonnement UV (15h à 312 nm). Des films EVA et PVA élaborés par enduction centrifuge à 10 000 tr.min⁻¹ de même épaisseur (environ 80 nm) avant exposition aux UV, ont été comparés après exposition aux UV (Tableau III.7).

Tableau III.7 : Comparaison des épaisseurs des films PVA et EVA de Solarezo, élaborés par enduction centrifuge à 10 000 tr.min⁻¹, exposés ou non aux UV. Epaisseurs calculées par profilométrie.

Epaisseur (nm)	Non exposés aux UV	Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312$ nm)
PVA	80 ± 2	77 ± 3
EVA (Solarezo)	78 ± 7	Max. 10

Dans le cas du PVA, comme pour les films réalisés à 1000 tr.min⁻¹, les films ont conservé la même épaisseur. En revanche, l'épaisseur maximale mesurée pour les films EVA était de 10 nm et sur certaines zones le film avait disparu, révélant que les films EVA ont été détruits sous rayonnement UV. Par conséquent, les films PVA et PVA/silicates/résine semblent beaucoup plus résistants aux UV que l'encapsulant de Solarezo (non réticulé).

III.3.2. Formation des membranes PVA/silicates/résine terpénique

L'épaisseur des membranes présentées en Figure III.15 a été déterminée à l'aide d'un micromètre et les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Epaisseurs des membranes PVA, PS, PSR (40%), PSR (80%) et PSD27 (40%) mesurées à l'aide d'un micromètre.

Membranes	Epaisseur (μm)	Ecart-type relatif
PVA	35,4 ± 8,1	23%
PS	29,1 ± 8,9	31%
PSR (40%)	28,9 ± 7,9	28%
PSR (80%)	34,3 ± 8,1	24%
PSD27 (40%)	36,6 ± 8,2	23%

Dans le cas des membranes hybrides incluant de la résine dermulsène RE 802, deux teneurs en résine ont été utilisées, c'est-à-dire des proportions massiques PVA : résine de 1 : 0,4 (PSR (40%)) et 1 : 0,8 (PSR (80%)), de manière à déterminer l'influence de la teneur en résine sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau. L'épaisseur moyenne de toutes les membranes varie de 29 à 37 μm avec un écart-type relatif de 25% selon la zone de mesure. Etant donné la méthode très simple d'élaboration de ces membranes, ces écarts-types sont donc acceptables.

III.3.3. Morphologie des films et dispersion des silicates dans la matrice organique

La morphologie des films a tout d'abord été déterminée par microscopie électronique à balayage basse résolution (MEB (BR)) (Figure III.17).

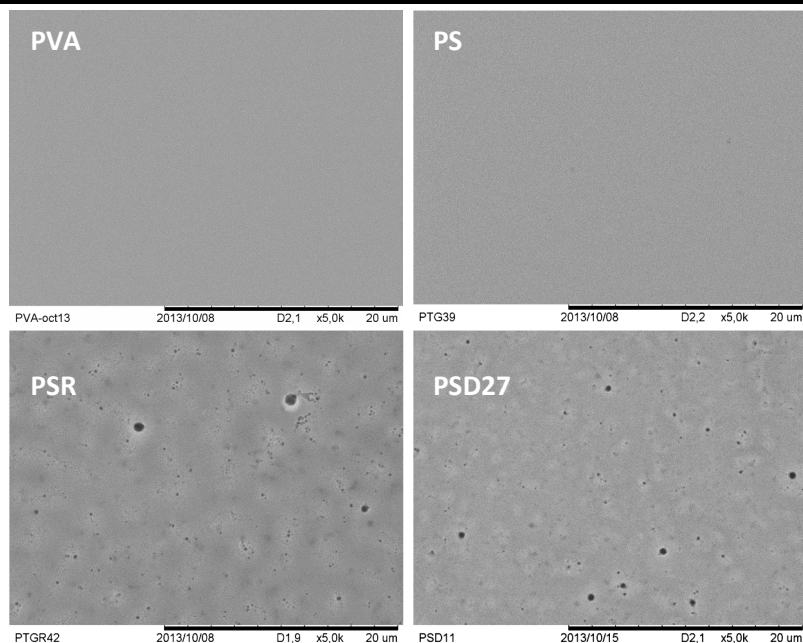


Figure III.17 : Images MEB(BR) des films PVA, PS, PSR et PSD27.

Les films élaborés à partir de différents batchs ont présenté des morphologies similaires. Comme cela a été précédemment rapporté dans la littérature, les films de PVA sont très difficilement observables sur les images et paraissent homogènes et uniformes.^{9,10,11,12} Des conclusions similaires peuvent être tirées des images des films PS, ces films semblant homogènes et uniformes.^{10,13} En revanche, les images enregistrées pour les films PSR et PSD27 ont révélé la présence de défauts de couleur sombre de diamètre plus ou moins important. Afin d'obtenir des informations plus précises sur la morphologie, des films plus épais fabriqués par multi-dépôts ont été analysés au MEB haute résolution (HR) (Figure III.18).

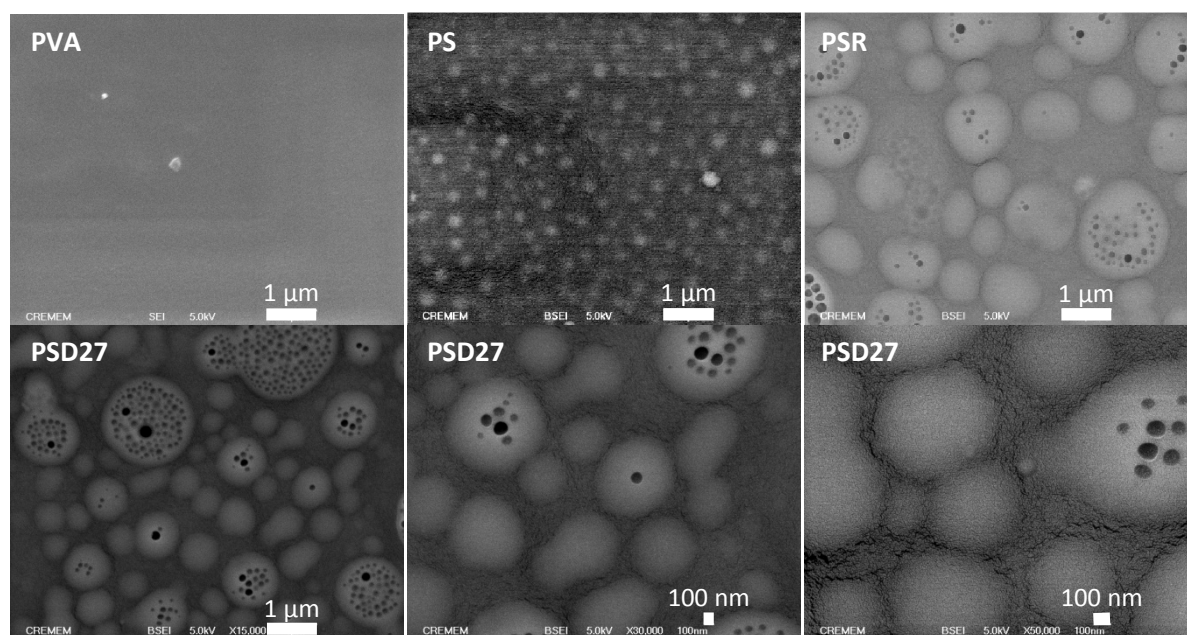


Figure III.18 : Image secondaire (SEI) du film multicouches PVA et images rétrodiffusées (BSEI) de microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB(HR)) des films multicouches PS, PSR et PSD27.

A plus fort grandissement, les films PVA présentent la même morphologie que précédemment et sont homogènes et uniformes. En revanche, dans le cas des films hybrides PVA/silicates, des particules blanches pseudo-sphériques d'environ 300 nm de diamètre dispersées dans une matrice sombre ont été observées. La microanalyse-X à dispersion en énergie (EDX) des films PS présentée ci-dessous confirmant la présence de l'élément silicium, ces particules blanches peuvent être attribuées à la formation de particules de silicates, même si les formes pseudo-sphériques ne sont pas observées sur la cartographie du silicium (Figure III.19 et Annexe III-1). Par ailleurs, l'introduction de la résine conduit à une morphologie complètement différente. Ainsi, dans les images MEB (HR) rétrodiffusées des films PSR et PSD27, deux phases ont été clairement observées, traduisant le fait que la résine a été introduite sous forme d'émulsion aqueuse. Ces images semblent indiquer que la résine est dispersée dans les films sous formes de sphéroïdes de 0,3 à 2 μm de diamètre, les défauts noirs observables dans ces sphéroïdes pouvant être des trous issus de l'évaporation du solvant ou du tensio-actif présent dans les dispersions aqueuses des résines.

De manière à déterminer la présence et la répartition du silicium dans les films hybrides, les cartographies EDX ont été réalisées sur les films PS, PSR et PSD27 à partir de ces images MEB(HR) (Figure III.19).

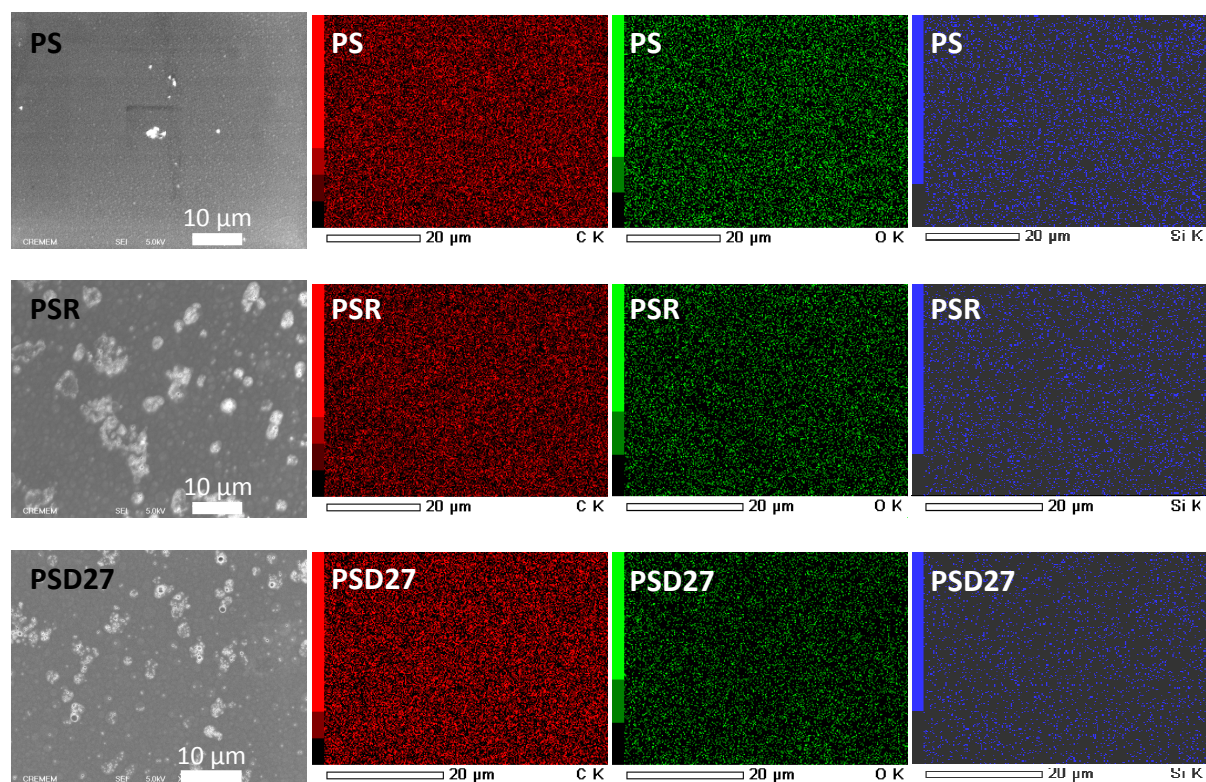


Figure III.19 : Images secondaires et cartographies des éléments carbone (rouge), oxygène (vert) et silicium (bleu) des films PS, PSR et PSD27 réalisées par MEB(HR).

Les éléments carbone, oxygène et silicium ont été détectés dans ces films, les films de PVA seul ne contenant pas de silicium. En outre, l'élément silicium est bien dispersé dans la matrice organique PVA/résine dans les films PSR et PSD27 à l'échelle microscopique,

comme cela a été précédemment montré pour différents films hybrides organique-inorganique dans la littérature.^{8,14,15} Enfin, il faut souligner que l'élément sodium a également été détecté dans chaque film.

III.4. Composition chimique

La composition chimique des films PVA, PS, PSR et PSD27 a été déterminée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique (RMN du solide MAS (« Magic Angle Spining »)).

III.4.1. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'analyse EDX des films a mis en évidence la présence des éléments carbone, oxygène, silicium et sodium. Afin de déterminer plus précisément les pourcentages atomiques de chaque élément présent en surface, les films PSR et PSD27 ont été analysés par XPS (Tableau III.9).

Tableau III.9 : Valeurs moyennes des pourcentages atomiques des éléments présents dans les films PSR et PSD27 déterminés par XPS. Analyse effectuée sur trois zones du film.

Atome	PSR (%)	PSD27 (%)
C	63,0 ± 1,6	57,5 ± 0,7
O	25,1 ± 1,9	29,3 ± 0,7
Si	11,1 ± 1,2	11,7 ± 1,3
Cl	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Ca	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0
Na	< 0,1	0,3 ± 0,2

Pour les deux types de films étudiés, les photoélectrons issus des niveaux de cœur du carbone (C 1s, 285 eV), de l'oxygène (O 1s, 532 eV), du silicium (Si 2p, 103 eV), du chlore (Cl 2p, 200 eV) ont été détectés, avec des traces de sodium (Na 1s, 1071 eV) et de calcium (Ca 2p, 347 eV) (Figure III.20).

L'analyse quantitative révèle que dans les films PSR et PSD27 le carbone est majoritaire en surface avec des pourcentages atomiques de 63% et de 58% respectivement. Le carbone est en effet à la fois issu du PVA et de la résine, mais également de la chaîne carbonée du GPTMS. L'oxygène est également présent en proportion importante, 25% pour PSR et 29% pour PSD27, du fait de sa présence dans le PVA, la résine, le GPTMS et les silicates. Par ailleurs, la présence du silicium est significative et comparable dans les films PSR et PSD27 avec des teneurs respectives de 11 et 12%. Ces atomes de silicium sont issus de l'hydrolyse du TEOS et du GPTMS. Enfin, le chlore est détecté en petite quantité du fait de l'emploi d'acide chlorhydrique comme catalyseur. En résumé, les deux films présentent quasiment les mêmes proportions atomiques en surface, la composition de surface de ces

films étant homogène d'après les écarts-types calculés à partir des trois zones analysées. Enfin, les présences du calcium et du sodium peuvent être attribuées à des impuretés issues soit de la voie d'obtention du PVA commercial (sodium), soit d'une contamination extérieure (calcium).

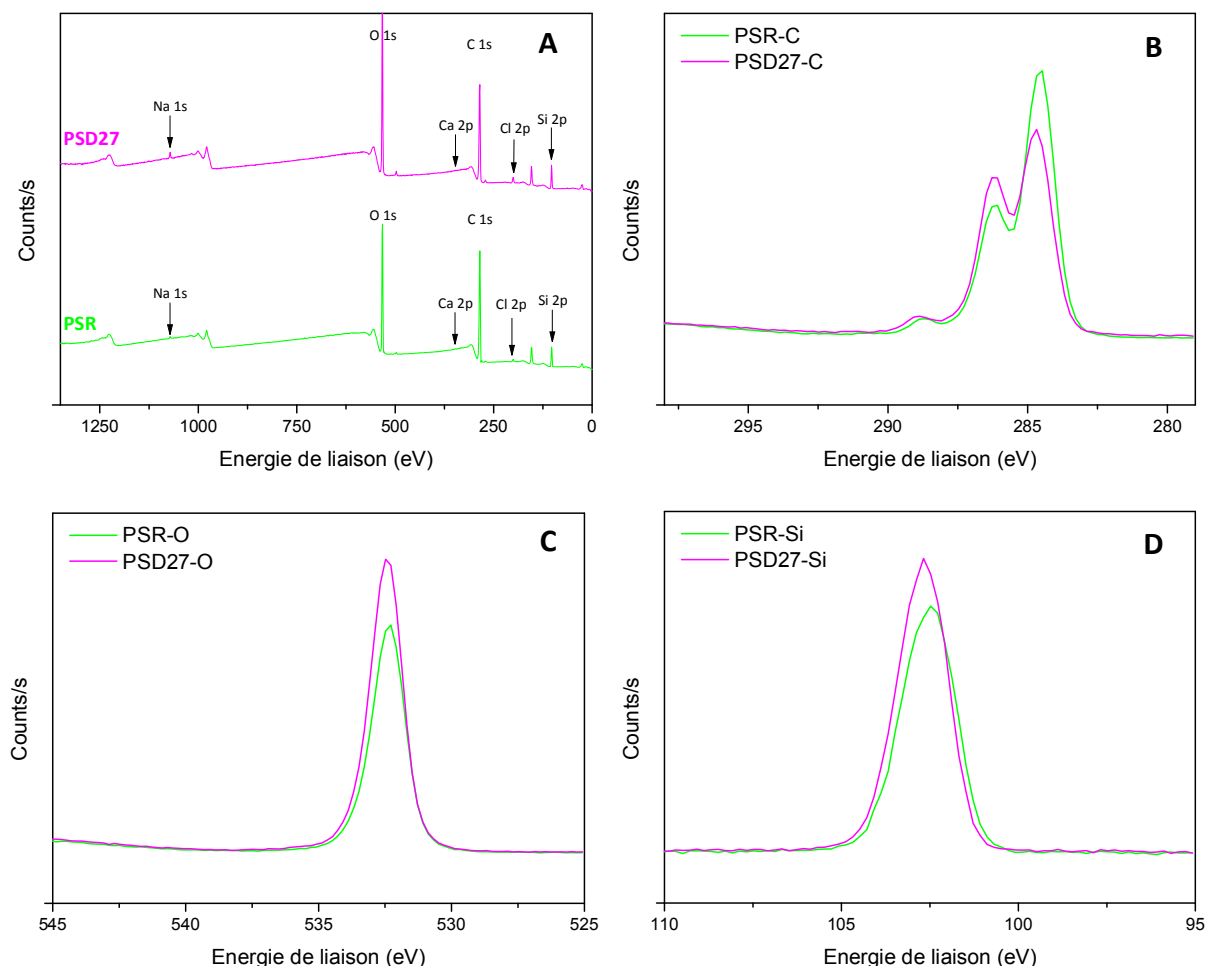


Figure III.20 : Analyses XPS des films PSR et PSD27. (A) Spectre global, (B) niveau de cœur C 1s, (C) niveau de cœur O 1s et (D) niveau de cœur Si 2p.

III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Afin d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans les membranes PSR et PSD27, les spectres infrarouges de ces membranes ont été comparés aux spectres des membranes PVA et PS et des résines dermulsène RE 802 et DP 1227 (Figure III.21). Quelque soit le batch employé pour un type de membrane donné, les spectres FTIR étaient identiques.

Le spectre de la membrane PVA est identique aux spectres du PVA fournis par les bases de données.¹⁶ Les résonances détectées correspondent à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles entre 3200 et 3500 cm^{-1} (ν_{OH}), aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de CH_2 à 2940 et 2905 cm^{-1} respectivement, à la vibration d'élongation de CH à 2840 cm^{-1} , aux vibrations de déformation du CH_2 à 1434, 1335 et 919

cm^{-1} et du CH à 1238 cm^{-1} , ainsi qu'à la vibration d'élongation de la liaison C—C à 855 cm^{-1} . Les résonances détectées à 1713 , 1569 et à 1093 cm^{-1} attribuables aux vibrations d'élongation C=O, COO⁻ et C—O sont très probablement dues aux groupements acétate résiduels du polyacétate de vinyle (PVAc) partiellement hydrolysé. Toutes ces vibrations ont été rapportées dans la littérature.^{17,18,19,20,21} La vibration à 1142 cm^{-1} a également été détectée et serait due au caractère cristallin du PVA.^{17,20,21} Une vibration supplémentaire correspondant à la vibration de déformation de l'eau a été observée à 1667 cm^{-1} . Cette vibration a aussi été trouvée dans les travaux de Shehap dans lesquels les films n'ont pas été séchés sous vide.¹⁷

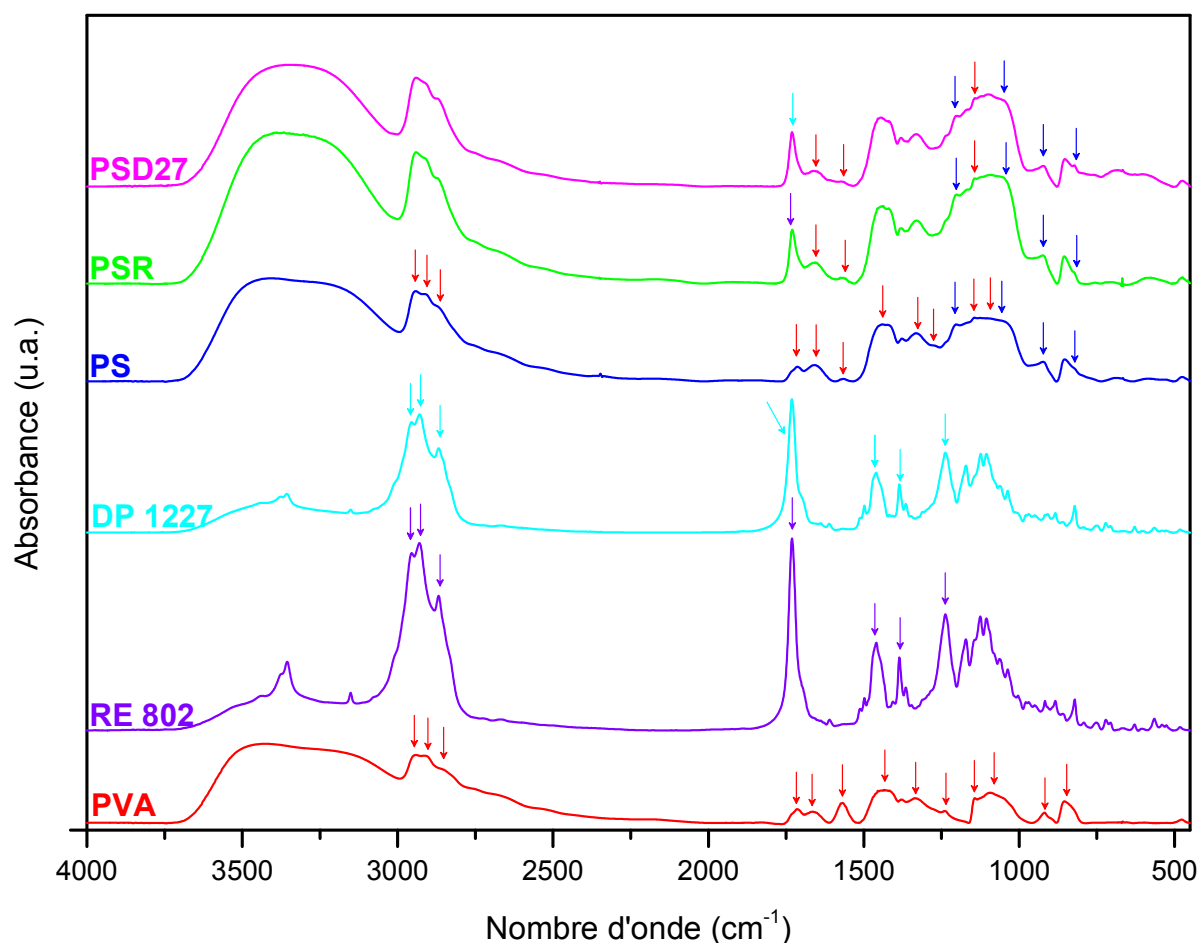


Figure III.21 : Spectres infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) des membranes PVA, PS, PSR, PSD27 et des résines RE 802 et DP 1227.

Le spectre de la membrane PS est quasiment identique à celui de la membrane PVA du fait de la faible quantité de silice formée par rapport à celle du PVA. Néanmoins, quatre différences notables ont été observées. La première concerne la vibration C—O des groupements acétate résiduels du PVA qui est beaucoup plus faible. L'élargissement de la bande entre 1000 et 1250 cm^{-1} et la présence de deux vibrations supplémentaires à 1202 et 1045 cm^{-1} constituent la deuxième différence. D'après la bibliographie, la résonance à 1202 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C—O—C suggérant la formation d'une liaison covalente entre le PVA et le GPTMS via l'ouverture de la fonction

époxyde du GPTMS par les groupements OH du PVA.^{22,23} La formation d'un réseau de silicates dans le PVA est à l'origine de l'élargissement de la bande. La condensation des groupements Si—OH du TEOS ou du GPTMS avec les groupements C—OH du PVA induisent la formation de liaison Si—O—C dont la présence est confirmée par la résonance à 1045 cm⁻¹.²³ Les deux autres différences sont l'élargissement de la bande entre 900 et 950 cm⁻¹ (δ_{Si-OH}) et l'épaule à 820 cm⁻¹ ($\nu_{sym \equiv Si-O-Si \equiv}$), la première indiquant la formation de silanols et la seconde la formation d'un réseau de silicates.²² Le spectre FTIR des membranes est donc en accord avec ceux publiés par Guo *et coll.* et confirme la présence de silicates réticulés au PVA.²

Les spectres FTIR des membranes PSR et PSD27 sont identiques. Les résonances associées aux groupements fonctionnels identifiés dans les résines (Figure III.5) et observées dans ces spectres sont celles associées aux vibrations des groupements alkyles (entre 2850 et 3000 cm⁻¹, à 1460 et 1385 cm⁻¹) et aux vibrations des fonctions esters à 1235 (ν_{C-O}) et 1730 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$). Les vibrations à 1202 (ν_{C-O-C}), 1045 (ν_{Si-O-C}) et 820 cm⁻¹ ($\nu_{sym \equiv Si-O-Si \equiv}$), ainsi que l'élargissement de la bande entre 900 et 950 cm⁻¹ (δ_{Si-OH}), ont été observés, ce qui indique la formation de silicates réticulés au PVA. Les analyses FTIR ont ainsi permis d'affirmer les présences de PVA, de silicates réticulés et de résine dans ces membranes.

III.4.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide de rotation à l'angle magique (RMN solide MAS)

Les analyses RMN du solide MAS ¹³C et ²⁹Si ont été effectuées afin de confirmer la composition chimique des membranes et de déterminer les degrés de condensation des silicates et du réticulant. Les spectres RMN du solide MAS ¹³C des membranes PSR et PSD27 ont été comparés aux spectres des membranes PVA et PS (Figure III.22 (A), Tableau III.10).

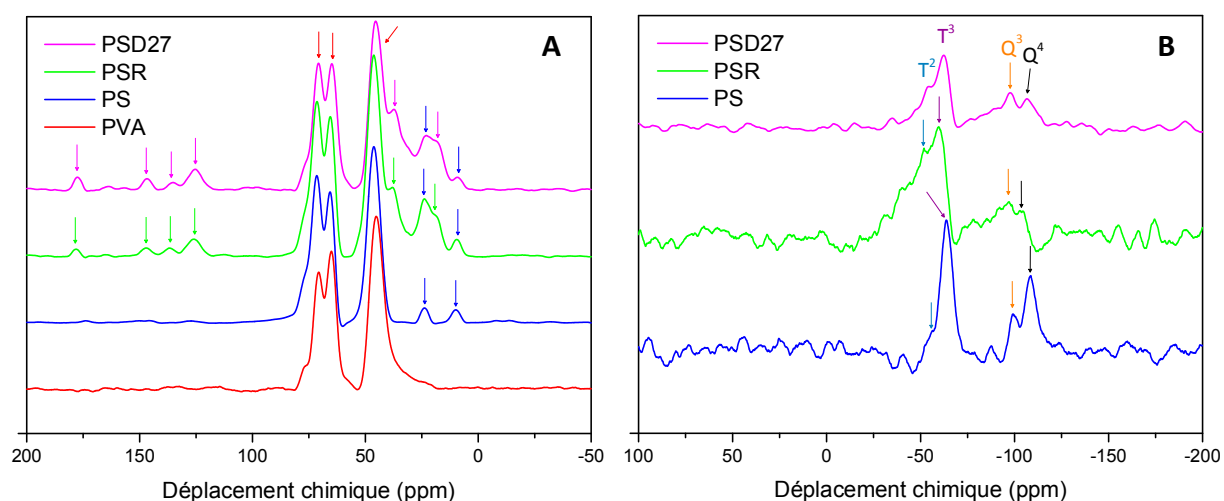


Figure III.22 : Analyses RMN solide MAS (A) ¹³C et (B) ²⁹Si des membranes PVA, PS, PSR et PSD27.

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/silicates/résine terpénique

Tableau III.10 : Résultats de la RMN solide MAS ^{13}C et ^{29}Si des films PVA, PS, PSR et PSD27. Le groupement X désigne CH_3 ou H.

Film	^{13}C	^{29}Si
PVA	CH_2 acycliques (46 ppm)	-
	$\text{CH}-\text{OH}$ du PVA (65 et 71 ppm)	
PS	$\text{Si}-\text{CH}_2$ du GPTMS (9 ppm)	SiO_4 (-109 ppm)
	$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ du GPTMS (24 ppm)	$\text{SiO}_3(\text{OH})$ (-100 ppm)
	CH_2 acycliques et C de l'époxyde du GPTMS (46 ppm)	$\text{SiO}_3(\text{R})$ (-64 ppm)
	$\text{CH}-\text{OH}$ du PVA et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ du GPTMS (65 et 71 ppm)	$\text{SiO}_2(\text{OX})(\text{R})$ (-56 ppm)
PSR PSD27	$\text{Si}-\text{CH}_2$ du GPTMS (9 ppm)	SiO_4 (-107 ppm) $\text{SiO}_3(\text{OH})$ (-98 ppm) $\text{SiO}_3(\text{R})$ (-62 ppm) $\text{SiO}_2(\text{OX})(\text{R})$ (-53 ppm)
	CH_3 et/ou CH_2 acycliques de la résine (19 ppm)	
	$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ du GPTMS (24 ppm)	
	CH_2 et/ou CH acycliques de la résine (38 ppm)	
	CH_2 acycliques et C de l'époxyde du GPTMS (46 ppm)	
	$\text{CH}-\text{OH}$ du PVA et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ du GPTMS (65 et 71 ppm)	
	Alcènes et/ou aromatiques de la résine (126, 137 et 147 ppm)	
	Esters saturés de la résine (178 ppm)	

Dans le spectre RMN ^{13}C MAS du PVA, trois résonances à 46, 65 et 71 ppm ont été observées comme précédemment rapporté dans la bibliographie.^{13,24} La résonance à 46 ppm correspond au carbone du CH_2 et les résonances à 65 ppm et 71 ppm au carbone lié au groupement hydroxyle. La présence de deux résonances pour le carbone de type $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{O}$ est généralement attribué à deux environnements chimiques distincts liés à l'existence de liaisons hydrogènes inter- ou intramoléculaires ou à la tacticité du PVA.²⁴ Ces résonances ont également été observées dans les membranes PS, PSR et PSD27. Deux résonances supplémentaires à 9 et 24 ppm ont été identifiées dans les membranes PS. Ces résonances peuvent être attribuées respectivement au carbone lié au silicium du GPTMS et au carbone central de la chaîne aliphatique du GPTMS.²⁵ Les autres résonances du GPTMS sont « cachées » par celles du PVA. Enfin, les spectres RMN ^{13}C MAS des membranes hybrides présentent les résonances liées à la présence de PVA et de GPTMS et des résonances supplémentaires à 19, 38, 125, 136, 147 et 178 ppm. Bien que les formules chimiques des résines RE 802 et DP 1227 ne soient pas connues précisément, ces résonances sont clairement liées à la présence de résine dans ces membranes et peuvent être attribuées de la manière suivante. La résonance à 178 ppm correspond au carbone des fonctions carbonyle de type ester des résines, dont la présence a été clairement établie par spectroscopie FTIR. Les trois résonances à 126, 137, et 147 ppm sont caractéristiques de carbone sp^2 de fonctions alcènes ou de noyaux aromatiques. Enfin, les résonances à 19 et 38 ppm peuvent être attribuées aux carbones de groupements alkyles.

Par ailleurs, les spectres RMN solide MAS ^{29}Si des différentes membranes ont été enregistrés pour déterminer le degré de condensation de la silice (Figure III.22 (B), Tableau III.10). Le rapport signal/bruit des spectres est médiocre, d'une part parce que la RMN du solide est une technique d'analyse peu sensible et d'autre part parce que la quantité de silicates incorporée dans la matrice polymère/résine est faible. Les différentes résonances attendues en RMN ^{29}Si des formes condensées de la silice et du GPTMS sont rappelées dans le Tableau III.11.

Tableau III.11 : Déplacements chimiques théoriques des formes condensées de la silice pure et du GPTMS. Le groupement X désigne CH_3 ou H. ^{14,22,26,27}

Forme condensée	Terminologie	Déplacement chimique (ppm)	Forme condensée	Terminologie	Déplacement chimique (ppm)
GPTMS, $\text{SiO}_3(\text{R})$	T^3	-66	Silice pure, SiO_4	Q^4	-110
GPTMS, $\text{SiO}_2(\text{OX})(\text{R})$	T^2	-58	Silice pure, $\text{SiO}_3(\text{OH})$	Q^3	-100
GPTMS, $\text{SiO}(\text{OX})_2(\text{R})$	T^1	-50	Silice pure, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$	Q^2	-90

Les sites de type Q^4 et Q^3 correspondant aux espèces les plus condensées de la silice sont observés respectivement dans les membranes PS à -109 et -100 ppm, dans les membranes PSR à -106 et -99 ppm et dans les membranes PSD27 à -107 et -97 ppm. L'absence des sites de type Q^2 et Q^1 démontre une bonne condensation du TEOS et la présence des sites de type Q^4 et Q^3 confirme les conclusions issues des analyses par spectroscopies FTIR et XPS. Les sites de type T^3 et T^2 associés aux espèces les plus condensées du GPTMS sont également présents respectivement dans les membranes PS à -64 et -56 ppm et dans les membranes PSR et PSD27 à -62 et -53 ppm. Le site de type T^2 étant minoritaire et l'absence du site de type T^1 impliquent un degré de condensation du GPTMS élevé. En résumé, ces résultats en accord avec les données de la littérature pour des matériaux hybrides organique-inorganique confirment que les deux alcoxyxilanes sont bien condensés et que la silice est ancrée au réseau organique. ^{13,14,22,26}

III.5. Propriétés des films et membranes hybrides PVA/silicates/résine terpénique

La composition chimique des membranes et des films hybrides organique-inorganique ayant été établie, les propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières ont ensuite été déterminées.

III.5.1. Propriétés optiques

Un film encapsulant ne doit ni réfléchir ni diffuser la lumière pour ne pas diminuer le rendement du panneau photovoltaïque, mais la transmettre. Ainsi, le film encapsulant doit être transparent et doit avoir un indice de réfraction proche de celui du verre constituant la

couche supérieure du panneau. Pour déterminer les propriétés optiques, les films réalisés par enduction centrifuge ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible et leur indice de réfraction a été déterminé par ellipsométrie.

III.5.1.a. Transmittance des films

La transmittance des films a été déterminée par spectroscopie d'absorption UV-visible entre 300 et 1100 nm (Figure III.23 et Annexe III-2). Nous considérons que les films fins sont transparents lorsque la transmittance est supérieure à 95% entre 400 et 900 nm. La gamme de transparence, la transmittance à $\lambda = 400$ nm et l'épaisseur des quatre types de film ont été comparées dans le Tableau III.12.

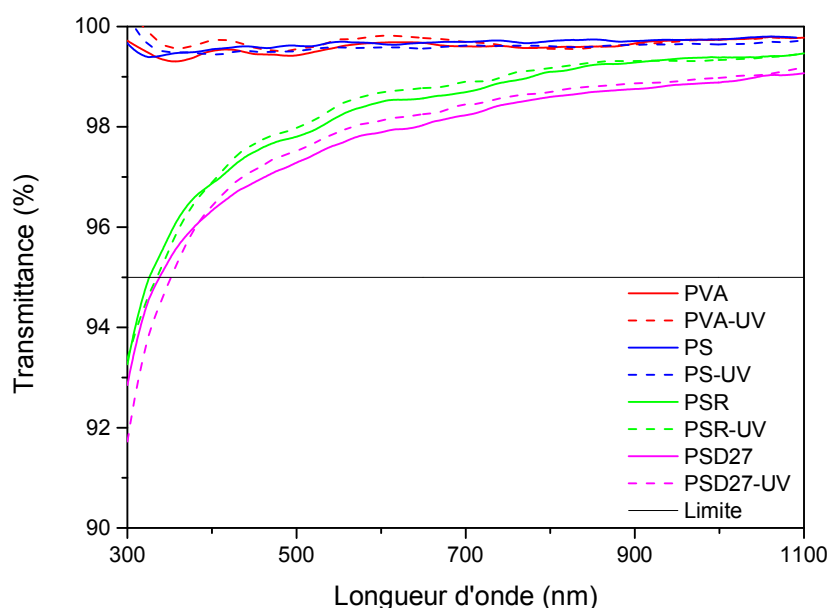


Figure III.23 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA, PS, PSR et PSD27 avant et après exposition aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h (PVA-UV, PS-UV, PSR-UV et PSD27-UV).

Tableau III.12 : Propriétés optiques des films PVA, PS, PSR et PSD27 avant et après exposition aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h, déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Films	Non exposés aux UV			Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312$ nm)		
	Gamme de transparence (>95%, nm)	Transmittance à $\lambda = 400$ nm (%)	Epaisseur (nm)	Gamme de transparence (>95%, nm)	Transmittance à $\lambda = 400$ nm (%)	Epaisseur (nm)
PVA	300 - 1100	99,5	380	300 - 1100	99,7	380
PS	300 - 1100	99,5	575	300 - 1100	99,4	570
PSR	325 - 1100	96,9	570	335 - 1100	96,9	575
PSD27	340 - 1100	96,3	545	350 - 1100	96,4	550

Comme attendu,²⁸ la transmittance des films de PVA pur est élevée et supérieure à 99% dans la gamme du visible avec une transmittance de 99,5% à 400 nm. Malgré une épaisseur des films PS plus importante comparée à celle du PVA, les films sont aussi

transparents avec une transmittance supérieure à 99% dans la gamme du visible et équivalente à 99,5% à 400 nm. Des films PVA/GPTMS (45% en masse) et PVA/TEOS (15% en masse) sont également estimés transparents dans les travaux de Peng *et coll.* et de Hsu *et coll.* respectivement.^{14,26} Les épaisseurs des films PS, PSR et PSD27 étant identiques, il est donc possible de comparer leurs propriétés optiques. En ajoutant de la résine dermulsène aux formulations, les films formés présentent des transmittances plus faibles probablement du fait de la diffusion légère de la lumière par les sphéroïdes de la résine détectés par MEB (HR). Cependant, la transmittance des films PSR et PSD27 est supérieure à 95% dans la gamme du visible avec respectivement des transmittances de 96,9% et 96,3% à 400 nm. Les films PSD27 ont toujours été moins transparents que les films PSR, mais cette différence est faible.

L'évolution de la transmittance de ces films après exposition aux UV à $\lambda = 312$ nm pendant 15h a également été étudiée (Figure III.23 et Tableau III.12). Les épaisseurs étant similaires après exposition aux UV, la transmittance de tous les films étudiés reste quasiment inchangée, seule une légère augmentation de la transmittance entre 400 et 1100 nm pour les films PVA, PSR et PSD27 étant observée. Ces résultats indiquent que le traitement aux UV n'affecte ni l'épaisseur, ni la transparence de ces films. Néanmoins, sous des conditions plus drastiques ($\lambda > 300$ nm, 60°C et en absence d'oxygène), la photo-oxydation du PVA conduit à une augmentation de l'absorbance entre 300 et 500 nm.²⁸

- **Comparaison avec EVA :**

Les films EVA élaborés à partir d'EVA fourni par la société Solarezo dissout dans le THF et de même épaisseur que le PVA (environ 80 nm), ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible, afin de les comparer aux films PVA (EXP III-8-P) (Figure III.24).

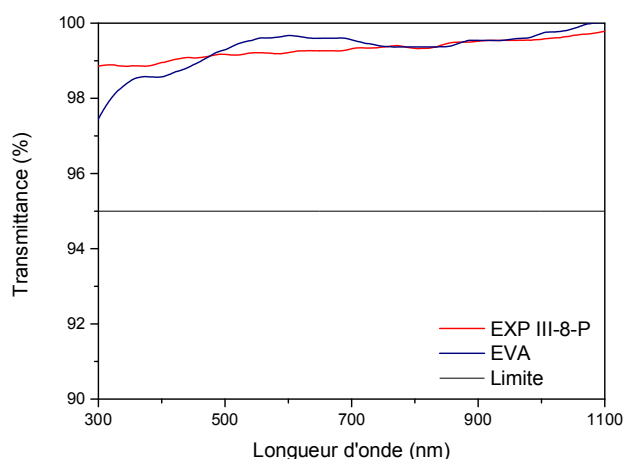


Figure III.24 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA (EXP III-8-P) et EVA formés par enduction centrifuge à 10 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s.

Les spectres des films EVA et PVA sont quasiment identiques entre 300 et 1100 nm, ce qui ne limite pas l'utilisation du PVA dans la formulation de nouveaux encapsulants. Les

films PSR et PSD27 étant moins transparents que les films PVA, ils sont par conséquent plus opaques que l'encapsulant de Solarezo.

- **Propriétés optiques des membranes PSR et EVA :**

Six membranes PSR d'épaisseur $29 \pm 9 \mu\text{m}$, ainsi que dix films d'encapsulant d'EVA réticulé fournis par Solarezo et d'épaisseur $462 \pm 9 \mu\text{m}$ ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure III.25). Bien que les épaisseurs soient différentes, les membranes PSR possèdent une transmittance plus élevée que les membranes EVA utilisées comme référence, ce qui confirme les potentialités de ces membranes dans le domaine de l'encapsulation.

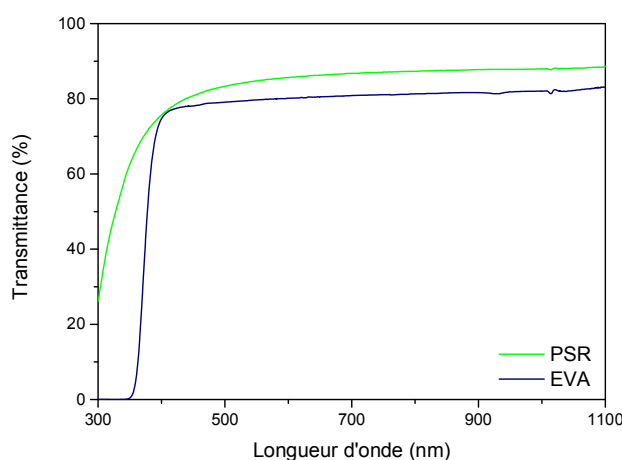


Figure III.25 : Spectres d'absorption UV-visible des membranes PSR (épaisseur de 29 μm) et des films d'encapsulant d'EVA réticulé fournis par Solarezo (épaisseur de 462 μm).

III.5.1.b. Indice de réfraction

L'indice de réfraction des films a été déterminé par ellipsométrie aux longueurs d'onde 658 et 501 nm avec un angle d'incidence de 55° (Tableau III.13). L'indice de réfraction est une grandeur complexe caractérisée par sa partie réelle, notée « n » et nommée indice de réfraction, et sa partie imaginaire, notée « k » appelée composante dispersive (coefficient d'extinction). Cette dernière traduit les pertes d'énergie dans le milieu et renseigne sur l'absorbance de l'échantillon. Ainsi, plus k est élevé, plus l'échantillon absorbe. D'une manière générale, la détermination de valeurs précises d'indice de réfraction est difficile pour les composites, mais nous avons néanmoins essayé de les déterminer pour nos films.

Les indices de réfraction sont plus importants lorsque la longueur d'onde est de 501 nm. A 501 et 658 nm, le film PVA présente les indices les plus élevés avec respectivement 1,553 et 1,546. Les films PS, PSR et PSD27 présentent des indices de réfraction similaires : en moyenne 1,535 à 501 nm et 1,521 à 658 nm. Par conséquent, la présence de silicates dans le film a diminué la valeur de l'indice de réfraction. L'ajout de résine augmente très légèrement l'indice de réfraction. Les indices à 658 nm sont comparables à celui du verre qui

est de 1,519, ce qui permet de conclure que les films réalisés réfractent très peu la lumière. La valeur d'indice de réfraction des membranes hybrides est également proche de celle donnée par le fournisseur de l'encapsulant EVA de Solarezo, i. e. 1,479. Par conséquent, cela conforte l'utilisation des membranes hybrides dans les panneaux photovoltaïques.

Tableau III.13 : Indices de réfraction des films PVA, PS, PSR et PSD27 déterminés par ellipsométrie à 658 et 501 nm.

Film	Longueur d'onde (nm)	n	k
Verre	658	1,519	-
PVA	658	1,546	0,020
	501	1,553	0,028
PS	658	1,517	0,007
	501	1,528	-
PSR	658	1,527	0,028
	501	1,544	0,036
PSD27	658	1,520	0,029
	501	1,533	0,039

Par ailleurs, les valeurs de l'indice k sont en adéquation avec la transmittance optique des films. Ainsi, l'indice k diminue lorsque la longueur d'onde augmente, ce qui est en accord avec l'augmentation de la transmittance lorsque la longueur d'onde croît. Si les films sont classés par ordre de transparence décroissant, cet ordre est globalement retrouvé pour l'évolution des indices « k » : PS > PVA > PSR > PSD27.

Finalement, les films PVA, PS, PSR et PSD27 sont transparents dans la gamme du visible avant et après exposition aux UV et possèdent des indices de réfraction proches de ceux du verre. Par conséquent, les propriétés optiques de nos films remplissent le cahier des charges attendu pour une utilisation comme encapsulant dans les panneaux photovoltaïques.

III.5.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de ces matériaux ont été étudiées par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse sous argon (ATG/SM) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les courbes ATG-DTG du PVA fourni par Sigma Aldrich et de la membrane PVA présentent des thermogrammes et des pertes de masse similaires (Annexe III-3). La spectroscopie de masse couplée à l'analyse ATG a permis d'identifier les principaux fragments issus de la décomposition thermique des membranes (seuls quelques fragments ont été représentés). La légère perte de masse de 4% avant 200°C est liée à l'eau adsorbée par la membrane PVA (étape I), la perte plus importante de 65% entre 200 et 335°C correspondant à la décomposition thermique de la membrane PVA

(étape II). Les fragments caractéristiques de la chaîne carbonée du PVA (m/z entre 44 et 157), de l'eau ($m/z = 17, 18$) et du dioxyde de carbone ($m/z = 22, 44$) sont ainsi détectés.^{29,30,31,32,33} Les membranes ont continué à se dégrader entre 335 et 500°C avec 15% de perte de masse dus au départ de la chaîne principale du PVA et de molécules de CO₂ (étape III).^{29,30,31,32,33} Finalement, la perte de masse de 8% entre 500 et 1000°C provient de la décomposition des résidus organiques sous forme de molécules de CO₂ (étape IV). Les courbes ATG-DTG des membranes PS sont différentes, trois étapes seulement sont présentes, car peu de molécules d'eau adsorbées ont été détectées (Annexe III-3). De plus, la principale dégradation de la membrane s'est produite sur une plus grande gamme de température et à températures plus élevées de 300 à 575°C (étape I). Ce phénomène se traduit par une meilleure stabilité thermique des membranes hybrides comparées aux membranes PVA, ce qui a été précédemment rapporté dans la littérature pour différents films hybrides.^{9,29,30,32,33} Cette stabilité améliorée est généralement attribuée à la présence du réseau oxyde.³² Le profil m/z en fonction de la température de PS diffère de celui du PVA. Cette différence peut être due soit à la perte de fragments issus de la dégradation du GPTMS, soit à la réticulation du réseau de silicates au PVA induisant des processus de décomposition différents. La perte de masse entre 300 et 575°C est donc liée au départ de molécules de PVA, d'eau, de CO₂ et de la chaîne carbonée du GPTMS. L'introduction des résines conduit à des profils similaires (Figure III.26).

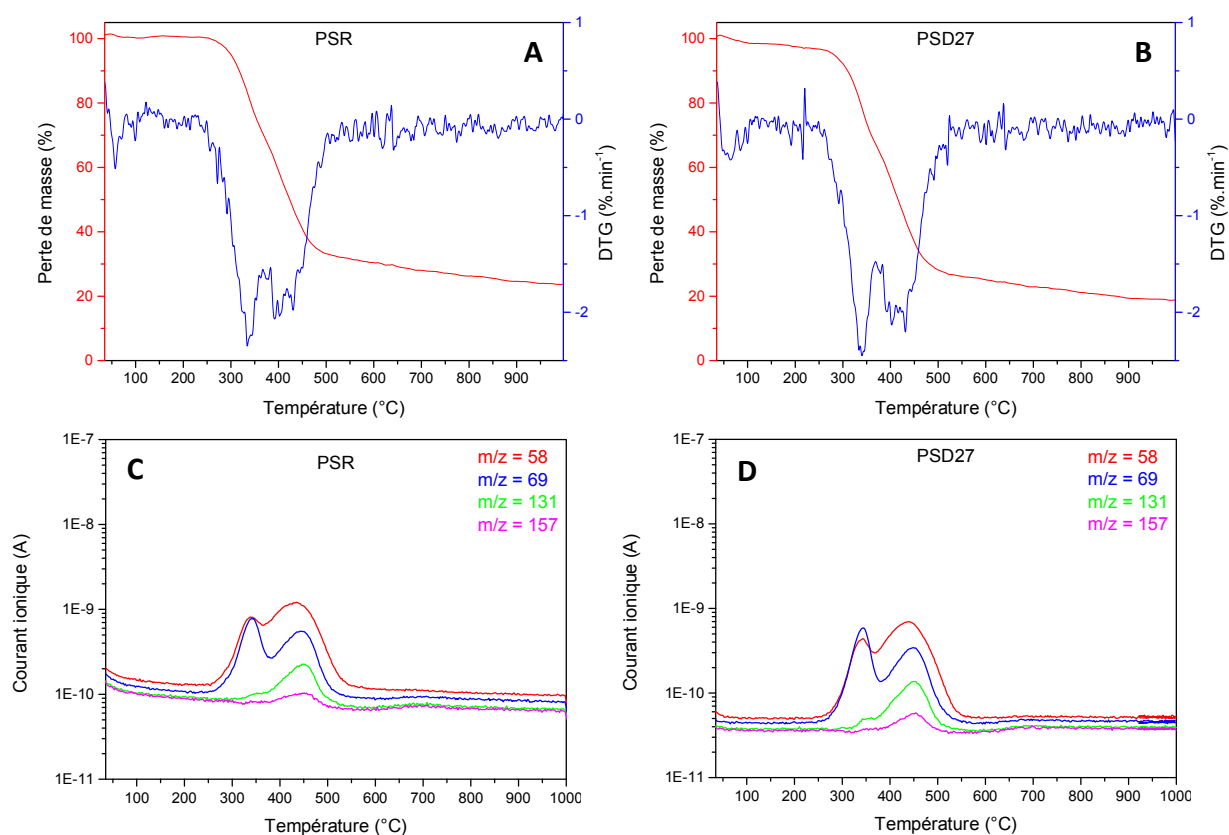


Figure III.26 : (A, B) Courbes ATG-DTG et (C, D) profils m/z en fonction de la température de quelques fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PSR et PSD27 respectivement.

Ainsi, comme pour les membranes PS, le réseau organique semble stabilisé par le réseau oxyde, la décomposition s'effectuant en deux étapes principales entre 300°C et 550°C (étapes II et III) (Tableau III.14 et Tableau III.15). Les résultats ATG-DTG obtenus pour les membranes PVA et PS sont en accord avec les analyses réalisées dans les travaux de Guo *et coll.* sur lesquels nous nous sommes basés.²

Tableau III.14 : Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PSR.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 220	1	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18)
II	225 - 375	32	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18), CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (PVA et GPTMS, 58), C ₄ OH ₅ ⁺ (PVA et GPTMS, 69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
III	375 - 535	36	CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (PVA et GPTMS, 58), C ₄ OH ₅ ⁺ (PVA et GPTMS, 69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
IV	535 - 1000	8	CO ₂ ⁺ (22, 44)

Tableau III.15 : Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PSD27.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 225	4	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18)
II	225 - 375	31	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18), CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (PVA et GPTMS, 58), C ₄ OH ₅ ⁺ (PVA et GPTMS, 69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
III	375 - 570	41	CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (PVA et GPTMS, 58), C ₄ OH ₅ ⁺ (PVA et GPTMS, 69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
IV	570 - 1000	7	CO ₂ ⁺ (22, 44)

Les analyses DSC effectuées jusqu'à 250°C ont permis de constater que les décompositions se réalisaient à partir de 200°C, mais ont permis surtout d'observer la perte de cristallinité du PVA, lorsque des silicates et de la résine ont été introduits dans le PVA. Par conséquent, ces analyses confirment la formation de matériaux hybrides organique-inorganique amorphes, PSR et PSD27.

III.5.3. Propriétés de surface

Les propriétés de surface des films ont été évaluées par deux techniques d'analyse. La première technique est la goniométrie consistant à mesurer l'angle de contact que fait une goutte de liquide avec la surface des films, ce qui permet de calculer l'énergie de surface de ces derniers. La seconde analyse est la microscopie à force atomique en champ proche

(AFM), qui fournit des informations concernant la rugosité et l'homogénéité de surface des films.

III.5.3.a. Energie de surface

La mesure de l'angle de contact que fait une goutte de liquide avec la surface d'un film, permet d'évaluer son caractère hydrophile ou hydrophobe. A partir des angles de contact mesurés avec trois liquides de nature distincte, l'énergie de surface exercée sur le film peut être calculée (Annexe A.4). Les trois liquides utilisés pour réaliser cette étude étaient l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane. Les énergies de surface ont été déterminées selon une procédure expérimentale décrite en Annexe A.4. Les angles que font l'eau avec les surfaces des films PVA, PS, PSR et PSD27 (Figure III.27), ainsi que les énergies de surface et leurs composantes dispersive et polaire sont rassemblés dans le Tableau III.16. Les angles de contact entre l'éthylène glycol ou le diiodométhane et les différents films préparés sont donnés en Annexe III-4.

Tableau III.16 : Angles de contact moyens de l'eau avec les surfaces des films PVA, PS, PSR et PSD27 (exposés ou non aux UV à 312 nm pendant 15h) et énergies de surface moyennes et ses composantes dispersives et polaires déterminés à l'aide d'un goniomètre. Moyennes obtenues sur 3 batchs. *Moyennes obtenues sur 2 batchs.

Films	Non exposés aux UV			
	Eau	Composante dispersive (mN.m ⁻¹)	Composante polaire (mN.m ⁻¹)	Energie de surface (mN.m ⁻¹)
PVA*	59,0 ± 1,8°	25,2 ± 1,2	19,5 ± 0,9	44,7 ± 0,7
PS*	60,1 ± 1,9°	25,4 ± 1,4	18,2 ± 0,7	43,7 ± 1,1
PSR	72,7 ± 2,2°	30,4 ± 0,6	8,7 ± 1,0	39,1 ± 0,8
PSD27	74,6 ± 1,8°	30,3 ± 0,7	8,0 ± 0,9	38,3 ± 0,5
Films	Exposés 15h aux UV (λ = 312 nm)			
	Eau	Composante dispersive (mN.m ⁻¹)	Composante polaire (mN.m ⁻¹)	Energie de surface (mN.m ⁻¹)
PVA*	55,0 ± 3,3°	24,2 ± 0,9	22,6 ± 2,3	46,8 ± 1,4
PS*	61,2 ± 2,9°	26,1 ± 0,8	17,3 ± 1,9	43,4 ± 1,6
PSR	53,2 ± 5,5°	26,3 ± 1,5	22,2 ± 4,2	48,5 ± 2,8
PSD27	54,6 ± 3,8°	26,3 ± 0,8	21,4 ± 2,9	47,6 ± 2,3

Les angles de contact que fait l'eau avec la surface des films diffèrent suivant la nature des films. Ainsi, les angles de contact que fait l'eau avec les films PVA et PS, respectivement 59° et 60°, sont comparables. Les surfaces de ces films sont assez hydrophiles du fait de la présence de groupements hydroxyles du PVA et des silanols. Dans la bibliographie, cet angle de contact varie en fonction de nombreux paramètres tels que le traitement thermique des films ou la nature du PVA (taux résiduel en acétate du PVAc et masse molaire).^{7,8,34} Par exemple les angles de contact que fait l'eau avec les films PVA ($M_w =$

105 000 - 110 000 g.mol⁻¹, taux résiduel en acétate du PVAc de 1% - 2%) traités thermiquement à 30°C pendant 150 min ou à 90°C pendant 40 min ou à 110°C pendant 25 min ou à 140°C pendant 15 min sont de 72°, 62°, 55° et 50° respectivement.³⁵ Ainsi, plus la température du traitement est élevée, plus l'angle de contact est faible. En considérant, que les différences d'angle selon les masses molaires du PVA sont plus faibles que les différences d'angle selon la température du traitement thermique, des angles de contact de l'eau avec les films PVA de 59° sont attendus pour un traitement thermique à 100°C. Cet angle est exactement celui qui a été obtenu. Il a été rapporté dans la bibliographie que des films hybrides contenant des nanoparticules de silice bien dispersées ont permis d'obtenir des films plus hydrophiles que les films PVA.^{8,11} Ce n'est pas le cas pour les membranes PS qui ont le même caractère hydrophile/hydrophobe que les films PVA. La réticulation du réseau oxyde avec le PVA est probablement à l'origine d'un angle plus important que celui attendu.

En ajoutant de la résine dans le film, les angles de contact avec l'eau augmentent et atteignent 73° et 75° respectivement avec PSR et PSD27. Les surfaces des films contenant de la résine sont donc plus hydrophobes, ce qui constitue un avantage par rapport au PVA, car l'introduction de résine permettrait de mieux protéger les cellules de l'humidité.

Les composantes dispersives et polaires des films PVA et PS sont élevées, ce qui conduit à des énergies de surface élevées de ces films avec des valeurs respectives de 44,7 et 43,7 mN.m⁻¹. En revanche, les films PSR et PSD27 possèdent des énergies de surface moins importantes que les films PVA et PS avec des valeurs de 39,1 et 38,3 mN.m⁻¹ pour respectivement PSR et PSD27. Ceci est dû à des composantes polaires bien plus faibles en présence de résine. Ces valeurs sont cohérentes avec la structure chimique des résines qui comportent des chaînes aliphatiques.

L'évolution du caractère hydrophile/hydrophobe et de l'énergie de surface de ces films a ensuite été étudiée après exposition aux UV à $\lambda = 312$ nm pendant 15h (Tableau III.16 et Figure III.27).

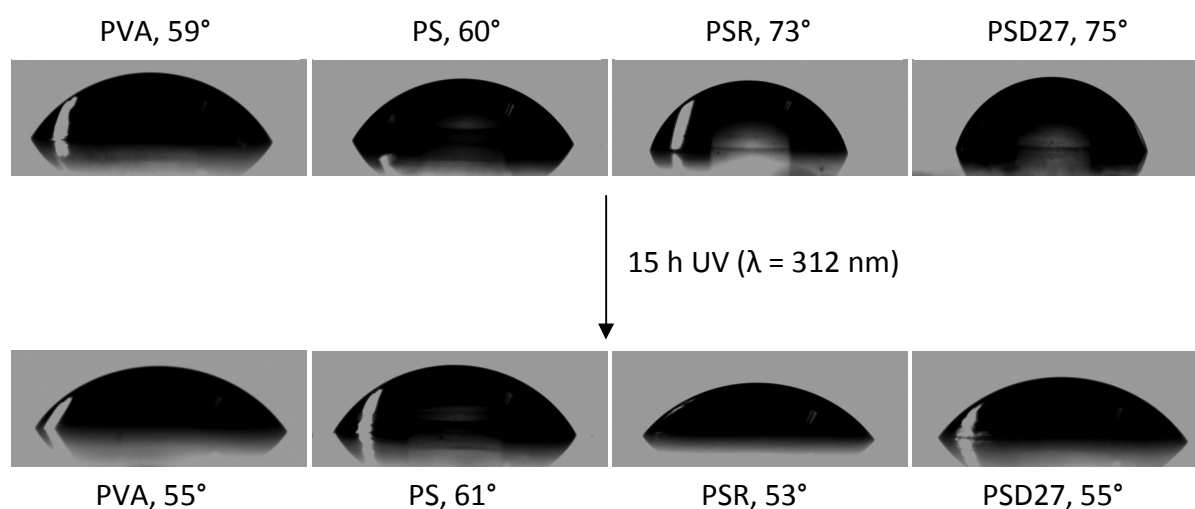


Figure III.27 : Angles de contact que fait une goutte d'eau avec les surfaces des films PVA, PS, PSR et PSD27 non exposés et exposés aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h.

Dans le cas des films PS, l'angle de contact avec l'eau et l'énergie de surface restent inchangés après irradiation aux UV. En revanche, l'angle de contact de l'eau avec le film PVA a diminué de 4° conduisant à une augmentation de l'énergie de surface (46,8 mN.m⁻¹). Cette augmentation est faible, mais révèle l'existence d'une différence entre les films PVA et les films PS, cette différence étant sûrement liée à la réticulation de silicates à la matrice PVA. En revanche, les propriétés de surface des films PSR et PSD27 ont été profondément modifiées par le traitement UV. En effet les angles de contact avec l'eau diminuent environ de 20°, i. e. 53° pour PSR et 55° pour PSD27 et sont similaires à ceux obtenus avec les films PVA. Les énergies de surface ont par conséquent augmenté après exposition aux UV avec des valeurs de 48,5 et 47,6 mN.m⁻¹ pour les films PSR et PSD27 respectivement. Ce traitement aux UV a par conséquent rendu les films PVA, PSR et PSD27 plus hydrophiles, ces changements dans le cas des films hybrides PSR et PSD27 pourrait être liés à une modification chimique des résines telle que le remplacement de groupements hydrophobes par des groupements hydrophiles (groupements ester en groupements carboxyles) ou des phénomènes d'oxydation.³⁶ Plusieurs travaux ont déjà démontré que des films de nanoparticules de TiO₂ devenaient très hydrophiles après irradiation UV.^{37,38} Pour expliquer ce phénomène, plusieurs mécanismes ont été proposés : formations de défauts,³⁹ ruptures des liaisons Ti—OH,⁴⁰ oxydation photochimique de couches de contaminants hydrophobes,⁴¹ capture de radicaux —OH et —OOH par les sites Ti³⁺,^{42,43} etc.

L'introduction de silicates réticulés dans le film a en revanche permis d'obtenir des films résistants aux UV.

III.5.3.b. Topographie

Des études de microscopie en champ proche (AFM) sur les différents films PVA, PS, PSR et PSD27 ont été menées afin de déterminer leur topographie de surface. Les images de hauteur et les images 3D donnent des informations sur la topographie des surfaces des films. Tout d'abord, les surfaces des films PVA et PS sont lisses, seul un défaut de 17 nm de hauteur étant observé à la surface du film PVA (Figure III.28 (A, C, D et F)). Leur rugosité moyenne (Rms) est très faible, c'est-à-dire 0,52 nm pour PVA et 0,47 nm pour PS. Aucun défaut apparent n'a été détecté sur ces deux films à partir des profils obtenus (Figure III.28 (G et H)). Les images de phase enregistrées sur ces films révèlent que les films ont la même phase sur la globalité de l'image, ce qui indique l'uniformité de la nature du matériau (Figure III.28 (B et E)). Par conséquent, les silicates sont répartis de façon homogène à la surface du film PS, comme l'ont suggéré les analyses MEB et EDX. Les surfaces des films PVA et PS sont donc homogènes et non rugueuses, les valeurs de rugosité mesurées pour les films PVA et PVA/silicates étant particulièrement faibles par rapport aux données de la littérature. Ainsi Zhang *et coll.* ont montré que cette rugosité variait entre 1,23 et 10,42 nm pour des films PVA élaborés par enduction par barre et traités à 90°C et 110°C respectivement.³⁵ Gaume *et coll.* mesurent une faible rugosité d'environ 2 nm pour des films PVA réalisés par enduction

par barre.⁴⁴ Par ailleurs, contrairement à l'introduction de nanoparticules de silice dans le PVA, l'ajout et la réticulation de silicates n'augmentent pas la rugosité des films PVA.⁴⁵

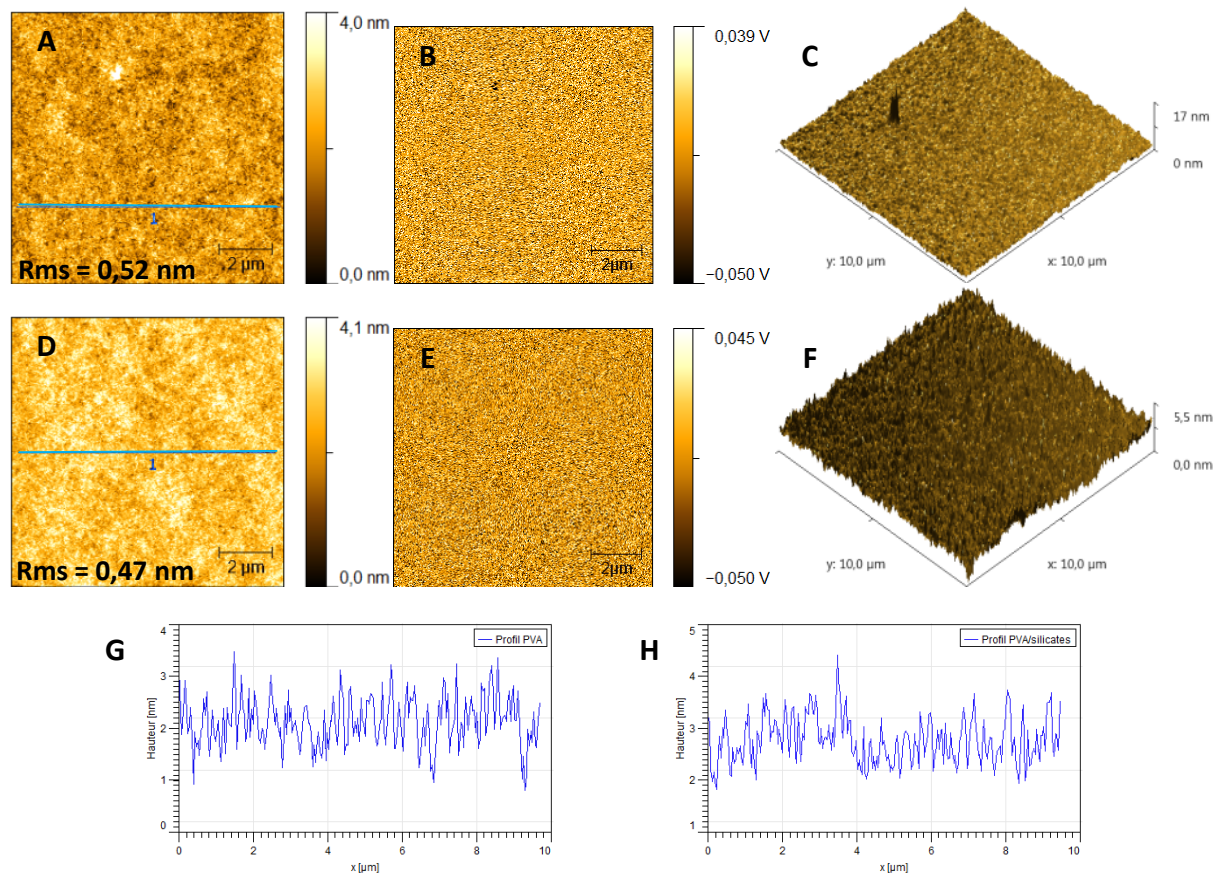


Figure III.28 : Images AFM (10 μm x 10 μm). **(A, B, C)** Images de hauteur, de phase et 3D du film PVA (380 nm d'épaisseur) respectivement, **(D, E, F)** images de hauteur, de phase et 3D du film PS (575 nm d'épaisseur) respectivement **(G)** profil de la surface du film PVA suivant la ligne bleue de l'image (A), **(H)** profil de la surface du film PS suivant la ligne bleue de l'image (D).

En revanche, en ajoutant de la résine dermulsène dans les films, les surfaces des films PSR et PSD27 deviennent rugueuses, la rugosité du film PSR étant de 20 nm et de 30,1 nm pour les films PSD27 (Figure III.29). Le film PSR présente des distances « pic-vallée » de 85 nm en moyenne (Figure III.29 (A)). L'image 3D et le profil obtenu sur ce film permettent de confirmer la rugosité du film avec quelques défauts apparents dont le plus important atteint une hauteur de 180 nm sur cette image (Figure III.29 (B et C)). Le film PSD27 présente une rugosité plus importante avec une distance « pic-vallée » de 140 nm (Figure III.29 (D)). L'image 3D de la zone observée et le profil obtenu confirment cette rugosité et permettent d'observer des défauts atteignant 180 nm (dans le cas de cette image) (Figure III.29 (E et F)). L'augmentation de la rugosité liée à l'ajout de résine suggère que les défauts correspondent à des zones riches en résine. La présence de trous, qui avait été observée au MEB(HR) est également détectée sur les différentes images de PSR et PSD27. Il est très probable que ces trous soient formés lors de l'évaporation du solvant ou d'une molécule contenue dans les résines, car ces trous sont présents sur les crêtes des films contenant de la résine. Les

images suggèrent que des bulles se sont formées lors du traitement thermique jusqu'à la formation de trous permettant la libération de leur contenu. Les phénomènes d'évaporation sont donc en partie à l'origine de la rugosité des films hybrides PSR et PSD27.

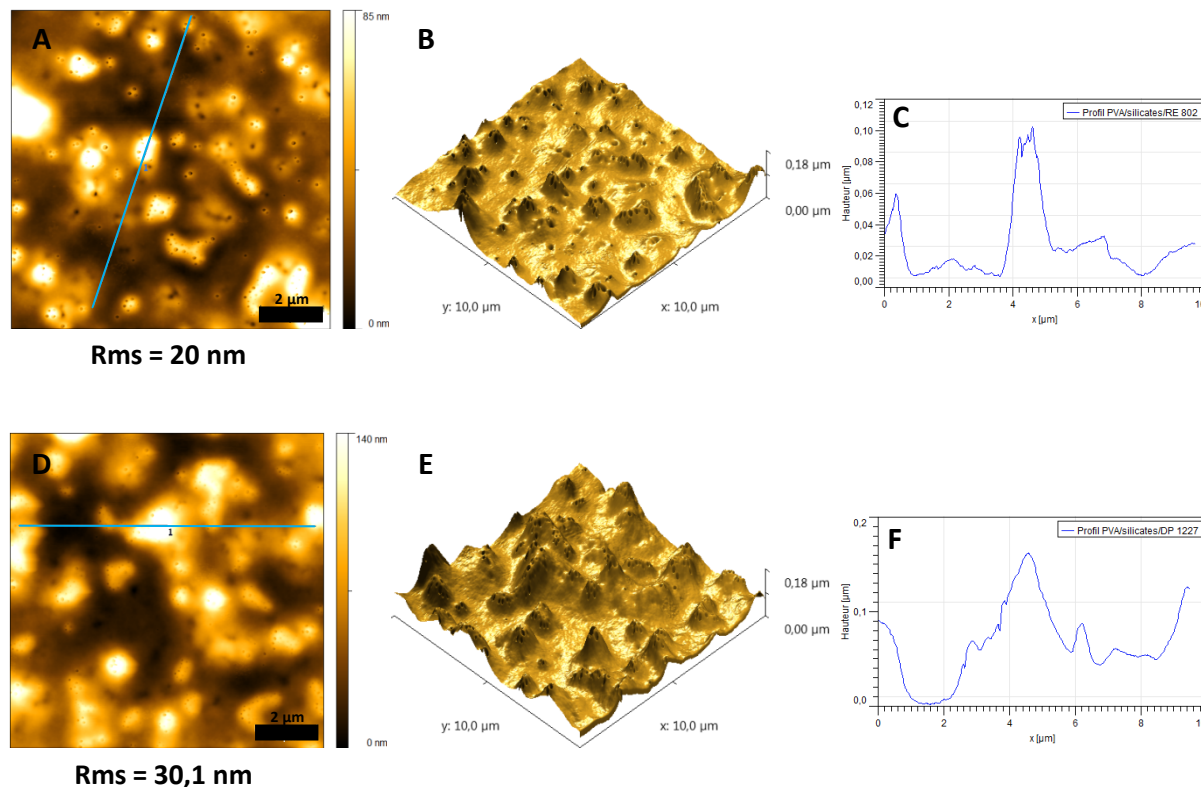


Figure III.29 : Images AFM (10 μm x 10 μm). **(A, B, C)** Images de hauteur, 3D et profil de la surface suivant la ligne bleue de l'image (A) du film PSR (570 nm d'épaisseur) respectivement, **(D, E, F)** images de hauteur, 3D et profil de la surface du film PSD27 suivant la ligne bleue de l'image (D) du film PSD27 (545 nm d'épaisseur) respectivement.

III.5.4. Propriétés barrières

Une des principales propriétés d'un encapsulant est d'être étanche en protégeant les cellules des contaminants extérieurs. Ainsi, il doit notamment posséder des propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène.

III.5.4.a. Propriétés barrières à la vapeur d'eau

Les propriétés barrières à la vapeur d'eau des différents films ont été déterminées dans des conditions dites « tropicales », c'est-à-dire à une température de 38°C et 90% d'humidité relative. A partir des masses d'eau ayant traversé les membranes et ayant été piégée par du chlorure de calcium, les perméabilités (δ) à la vapeur d'eau de chaque type de membranes étudiés sont calculées (Tableau III.17 et Annexe III-5). La méthodologie employée est rappelée en Annexe A.4.

Tableau III.17 : Moyenne des perméabilités à la vapeur d'eau des films PVA, PS, PSR et PSD27 à 38°C et 90% d'humidité relative, déterminées à partir de mesures réalisées pendant 24h. Moyennes calculées sur 3 batchs.

Membrane	δ (g.j ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹) côté recto	δ (g.j ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹) côté verso	Moyenne recto/verso
PVA	$5,5.10^{-6} \pm 1,1.10^{-6}$	$5,3.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$5,4.10^{-6} \pm 0,9.10^{-6}$
PS	$4,7.10^{-6} \pm 0,8.10^{-6}$	$4,4.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$4,6.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$
PSR (40%)	$4,7.10^{-6} \pm 0,8.10^{-6}$	$4,4.10^{-6} \pm 1,0.10^{-6}$	$4,6.10^{-6} \pm 0,9.10^{-6}$
PSR (80%)	$4,6.10^{-6} \pm 0,9.10^{-6}$	$3,3.10^{-6} \pm 0,3.10^{-6}$	$4,0.10^{-6} \pm 0,9.10^{-6}$
PSD27 (40%)	$4,5.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,3.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$
EVA Solarezo	-	-	$3,6.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$

- **Membranes PVA :**

Une étude préliminaire effectuée sur les membranes PVA dans des conditions « douces » (25°C et 50% d'humidité relative) a révélé que le PVA est imperméable à la vapeur d'eau. En revanche, les études dans les conditions « tropicales » (38°C et 90% d'humidité relative) ont démontré une prise de masse en eau linéaire au cours du temps traduisant la perméabilité à la vapeur d'eau des membranes PVA dans ces conditions. Ces études ont permis de calculer une perméabilité moyenne de $5,5.10^{-6}$ g.j⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹ du côté recto et une perméabilité moyenne de $5,3.10^{-6}$ g.j⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹ du côté verso (Tableau III.17). En considérant les écarts-types, la différence entre les côtés recto et verso est négligeable. La perméabilité moyenne obtenue pour ces membranes est de $5,4.10^{-6} \pm 0,9.10^{-6}$ g.j⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹. Dans la littérature, le PVA a une perméabilité de $1,3.10^{-4}$ g.j⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹ à une température de 38°C et une humidité relative de 90%.⁴⁶ Les membranes PVA obtenues avec nos travaux sont donc 20 fois plus imperméables à la vapeur d'eau, ce qui pourrait être dû à un taux d'hydrolyse du PVAc ou à une masse molaire du PVA ou à un traitement thermique des membranes différents.

- **Membranes PS :**

Afin de connaître l'intérêt ou non de la présence des silicates dans la membrane par rapport aux propriétés barrières à la vapeur d'eau, plusieurs études ont été réalisées dans les conditions « tropicales ». Les membranes PS sont perméables à la vapeur d'eau dans ces conditions, car la prise en masse d'eau augmente au cours du temps. Les perméabilités moyennes de ces films sont de $4,7.10^{-6}$ et $4,4.10^{-6}$ g.j⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹ du côté recto et verso respectivement (Tableau III.17). La perméabilité moyenne des membranes PS est de $4,6.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$ g.j⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹, valeur inférieure à celle des membranes PVA seul. Par conséquent, l'ajout des silicates permet de réduire significativement la perméabilité des membranes à la vapeur d'eau. Cet effet est contraire à ce qui a été observé dans la littérature où l'ajout de nanoparticules de silice dans le PVA s'accompagne d'une augmentation de la perméabilité, d'où l'utilisation de films PVA/silice pour la pervaporation.¹¹ Dans le cas de réseaux d'oxydes réticulés, Guo et coll. supposent que plus la quantité de silice formée est élevée, plus la

réticulation est importante. Ainsi, le degré de gonflement de la membrane diminue, ce qui induit une diminution de la densité de flux de vapeur d'eau. Ceci pourrait donc expliquer nos résultats.²

- **Membranes PSR :**

Afin de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe des résines dermulsène, du papier kraft a été imbibé de résine par la technique d'enduction par barre. Après évaporation des solvants, les papiers kraft imbibés ou non ont été exposés à la vapeur d'eau à 38°C et 90% d'humidité relative. L'évolution de la prise en masse d'eau ayant traversé ou ayant été piégée dans le papier est présentée en Figure III.30.

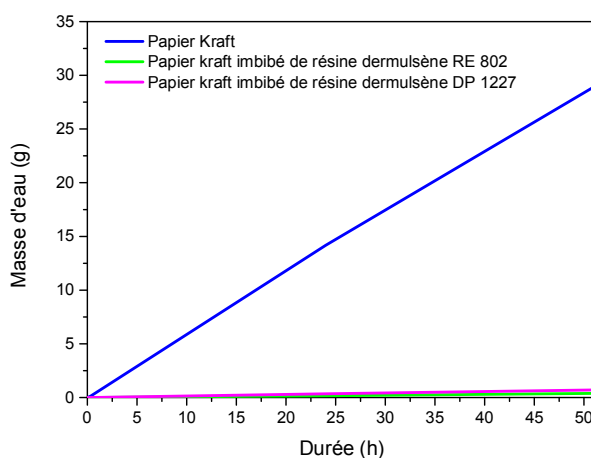


Figure III.30 : Evolutions moyennes au cours du temps de la prise en masse d'eau ayant traversé ou ayant été piégée dans les papiers kraft, les papiers kraft imbibés de résine dermulsène RE 802 ou DP 1227.

Il est très facilement observable que les papiers kraft non imbibés sont très perméables à la vapeur d'eau dans ces conditions, tandis que les papiers kraft imbibés par la résine dermulsène RE 802 ou DP 1227 sont assez imperméables car très peu d'eau a traversé les papiers. Par conséquent, les résines terpéniques dermulsène RE 802 et DP 1227 ont de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau, ce qui permettrait d'améliorer les perméabilités des films PVA/silicates.

Afin de vérifier l'effet de la résine dermulsène RE 802 sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau, des membranes avec un rapport massique PVA : résine RE 802 de 1 : 0,4 (PSR (40%)) et 1 : 0,8 (PSR (80%)) ont été formées. Il est important de souligner que les densités de résine dans ces membranes sont plus faibles ou équivalentes aux densités de résine dans les papiers krafts imbibés de résine dermulsène RE 802 et DP 1227. En effet, elles sont en moyenne de 0,40 et 0,42 g.cm⁻³ dans les papiers krafts imbibés respectivement de résine dermulsène RE 802 et DP 1227, contre 0,27, 0,21 et 0,45 g.cm⁻³ respectivement dans les membranes PSR (40%), PSD27 (40%) et PSR (80%).

La prise en masse d'eau augmente au cours du temps, par conséquent les membranes PSR sont perméables à la vapeur d'eau dans ces conditions (Figure III.31). Les

perméabilités moyennes obtenues pour les membranes PSR (40%), que ce soit la moyenne du côté recto ou la moyenne du côté verso ou bien la moyenne générale, sont identiques à celles des membranes PS (Tableau III.17). La perméabilité des membranes PSR (40%) est donc de $4,6.10^{-6} \pm 0,9.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ avec une perméabilité côté recto de $4,7.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et côté verso de $4,4.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. La résine ne permettrait donc pas d'avoir une membrane moins perméable, mais elle ne rend pas non plus la membrane plus perméable. Ainsi remplacer une partie du polymère par de la résine reste favorable.

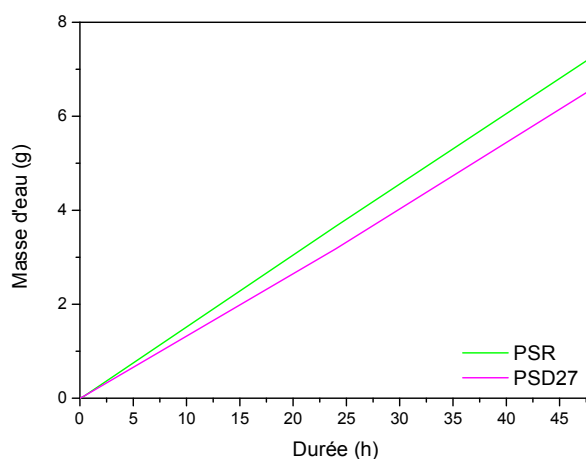


Figure III.31 : Evolutions moyennes au cours du temps de la prise en masse d'eau ayant traversé ou traversant une membrane PSR et une membrane PSD27 placées du côté recto.

Malgré la teneur en résine plus importante, les membranes PSR (80%) sont perméables à la vapeur d'eau dans les conditions « tropicales ». De manière générale, les perméabilités des membranes placées côté verso sont beaucoup plus faibles que celles placées côté recto (Tableau III.17). La perméabilité moyenne des membranes placées côté recto est de $4,6.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, identique à la perméabilité moyenne des membranes PSR (40%). La perméabilité des membranes placées côté verso est de $3,3.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, impliquant que de ce côté les membranes sont moins perméables. La perméabilité moyenne, côtés confondus est de $4,0.10^{-6} \pm 0,9.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Cette valeur est plus faible que les valeurs trouvées pour les membranes PVA, PS ou PSR (40%). Cette valeur plus faible pourrait s'expliquer par la quantité plus importante de résine dans les membranes. Néanmoins, une autre hypothèse peut être avancée. La perméabilité côté recto étant identique à celles des membranes PS et PSR (40%), et l'effet neutre de la résine sur la perméabilité des membranes PSR (40%), il est possible que la quantité plus importante de résine ait rendu la surface plus rugueuse lors du décollement de la membrane de la boîte de pétri (côté verso). Ainsi, les surfaces des membranes côté verso étant plus rugueuses à cause de la résine, la vapeur d'eau traverserait moins facilement les membranes.

- **Membranes PSD27 :**

Les membranes PSD27 sont également perméables à la vapeur d'eau dans les conditions « tropicales » car la masse d'eau augmente au cours du temps (Figure III.31). Les perméabilités obtenues des côtés recto et verso sont comparables et sont de $4,5.10^{-6}$ et

$4,1.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ respectivement (Tableau III.17). La perméabilité moyenne quelque soit le côté de la membrane est de $4,3.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, perméabilité légèrement plus faible que les membranes PS et PSR (40%), probablement due à une rugosité plus importante des membranes, comme observé lors des analyses AFM.

- **Comparaison avec l'encapsulant EVA :**

Les propriétés barrières à la vapeur d'eau des membranes formées par cette approche et l'encapsulant actuel à base d'EVA ont été comparées. Pour cela, Solarezo nous a fourni dix membranes d'encapsulant (EVA Solutia Fast cure 486.00) réticulé. Ainsi, les échantillons ont été laminés à 150°C pendant 20 min entre deux plaques de téflon pour éviter l'adhérence au lamineur. Le taux de réticulation a été vérifié par Solarezo et au laboratoire, où des taux de réticulation de 81-82% et 85% ont été calculés respectivement. Ces membranes ont été étudiées à une température de 38°C et une humidité relative de 90%. Comme pour nos membranes, les membranes d'EVA réticulé sont perméables à la vapeur d'eau dans les conditions « tropicales », ce qui a conduit à l'augmentation de la masse de l'éprouvette au cours du temps. La perméabilité moyenne de l'EVA est de $3,6.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ (Tableau III.17). Les membranes EVA sont moins perméables que les membranes hybrides PSR (40%) et PSD27 (40%), néanmoins leurs perméabilités sont proches, ce qui valide l'approche développée dans ce chapitre. Il est également important de noter que les membranes PSR (80%) côté verso sont moins perméables que les membranes EVA. Comparée à la valeur donnée par le fournisseur de l'encapsulant ($2,9.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$), la valeur trouvée au laboratoire est supérieure, ce qui laisse penser que dans les conditions expérimentales du fournisseur, nos membranes hybrides organique-inorganique auraient une perméabilité plus faible que celle que nous avons obtenue.

Le PVDC et le PEHD sont deux polymères utilisés dans les emballages flexibles pour l'agroalimentaire car leur perméabilité à la vapeur d'eau de $7,8.10^{-9}$ et de $2,5.10^{-8} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ (à 38°C et 90% HR) sont très faibles.⁴⁶ Comparées à ces polymères, nos membranes PVA et hybrides organique-inorganique PSR et PSD27 sont 200 à 7000 fois plus perméables à la vapeur d'eau. Néanmoins, nos membranes sont bien plus imperméables que d'autres films étudiés pour être utilisés dans les emballages alimentaires (SPI/PVA avec $2,3.10^{-4} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$).⁴⁷

III.5.4.b. Propriétés barrières à l'oxygène

Les propriétés barrières à l'oxygène des membranes PVA, PS et PSD27 (40%) à 23°C et 0% d'humidité relative ont été déterminées (Tableau III.18 et Annexe III-6). Les perméabilités des membranes PVA sont très faibles avec une moyenne de $0,63 \text{ cm}^3.\mu\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, confirmant ainsi que le PVA est très imperméable à l'oxygène. Cette valeur est proche de celle reportée dans la littérature de $2,5 \text{ cm}^3.\mu\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.⁴⁶ Comparées au PVA, les membranes PS sont plus perméables avec une perméabilité moyenne de $9,4 \text{ cm}^3.\mu\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. En ajoutant de la résine dermulsène DP 1227, cette perméabilité a une nouvelle

fois été multipliée par 10 avec un taux de transmission de $110 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Ainsi, les membranes hybrides ne permettent pas d'améliorer les propriétés barrières à l'oxygène du PVA, déjà excellentes. Cependant comparées à quelques polymères usuels dans les emballages barrières, ces membranes sont plus imperméables : $15\text{-}250 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour le PVDC, $4\text{-}60 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour l'EVOH et $52 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour le PA amorphe.⁴⁶

Tableau III.18 : Perméabilités à l'oxygène des membranes PVA, PS et PSD27 à 23°C et 0% d'humidité relative.

Membranes	Taux de transmission à l'oxygène ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
PVA	$0,63 \pm 0,19$
PS	$9,4 \pm 1,6$
PSD27	110

III.6. Applications à l'encapsulation

Dans le but de se rapprocher du milieu industriel, quelques essais d'encapsulation et des prototypes de membranes de plus grande surface ont été réalisés au laboratoire.

III.6.1. Essais d'encapsulation à l'échelle du laboratoire

Quelques tests d'encapsulation ont été réalisés avec des membranes PVA, PS et PSR au laboratoire (Figure III.32 et Annexe III-7).

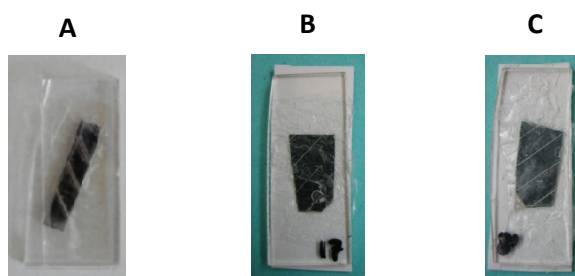


Figure III.32 : Photographies des résultats des différents tests d'encapsulation avec des membranes (A) PVA, (B) PS et (C) PSR.

Ainsi, un bout de cellule solaire a été encapsulé par deux membranes PVA prises en sandwich entre une lame de verre et une face arrière Tedlar®-PET- Tedlar® avec succès, en plaçant l'ensemble sur une plaque chauffante à 100°C pendant 5 min puis à 120°C pendant 2 min. Les membranes sont devenues légèrement jaunes. Malgré un léger jaunissement, le dispositif a été correctement scellé. Ce test a également été réalisé avec des membranes PS et PSR qui ont été préalablement trempées dans l'eau. Le bout de cellule a été encapsulé avec les deux types de membranes, néanmoins les membranes PS se sont craquelées et les membranes PSR se sont dégradées. Ces résultats sont encourageants, cependant des optimisations sur le procédé d'encapsulation pourraient améliorer l'adhésion des membranes hybrides.

III.6.2. Formation de membranes de grande surface

Les films et les membranes réalisés jusqu'à présent étaient à « l'échelle du laboratoire ». De manière à augmenter la dimension des membranes, un volume de 200 mL d'un mélange PVA et résine dermulsène RE 802 (rapport massique PVA : résine de 1 : 0,4) dans l'eau a été déposé sur un substrat de verre de dimensions 56 cm x 76 cm (soit 4256 cm²). Une membrane de 4256 cm² a ainsi pu être élaborée (Figure III.33). Cette membrane est suffisamment transparente pour pouvoir lire l'inscription placée derrière elle. Bien que cette membrane ne soit pas très régulière sur les bords du fait d'un substrat non parfaitement plan et d'un volume de solution trop faible, cet essai montre que des membranes de très grande surface se rapprochant de la taille d'un encapsulant pour un petit module peuvent être formées.



Figure III.33 : Membrane PVA/résine dermulsène RE 802 (40%) de 56 x 76 cm².

III.7. Conclusion

Cette première approche consistant à synthétiser des silicates *in situ* dans le polymère, a permis d'élaborer des films et des membranes hybrides organique-inorganique incluant des résines terpéniques. Ces films et membranes sont constitués de silicates dispersés et réticulés dans la matrice organique et bio-sourcée PVA/résine terpénique (résine dermulsène), répondant ainsi au cahier des charges de l'étude. De plus, les propriétés thermiques, de surface et barrières à la vapeur d'eau des membranes hybrides organique-inorganique ont été améliorées comparées aux membranes PVA. Bien que la transparence et les propriétés barrières à l'oxygène aient diminué en incorporant les résines dans le PVA, la transparence est correcte et la perméabilité à l'oxygène est comparable aux polymères barrières communs tels que le PVDC et l'EVOH. L'intérêt de ces membranes réside dans leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène comparables, voire améliorées comparées à celles de l'encapsulant à base d'EVA utilisé par Solarezo. L'incorporation de résine terpénique et de silicates et l'utilisation de polymère biodégradable a ainsi permis de concevoir un nouveau genre d'encapsulant plus « écologique » pour les panneaux photovoltaïques.

III.8. Références Bibliographiques

- ¹ Caseri, W. Nanocomposites of Polymers and Inorganic Particles. In *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*. Kickelbick, G., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2007, Chap. 2.
- ² Guo, R.; Hu, C.; Pan, F.; Wu, H.; Jiang, Z. PVA-GPTMS/TEOS Hybrid Pervaporation Membrane for Dehydration of Ethylene Glycol Aqueous Solution. *J. Membr. Sci.*, **2006**, *281*, 454-462.
- ³ Kim, D. S.; Park, H.B.; Rhim, J. W.; Lee, Y. M. Preparation and Characterization of Crosslinked PVA/SiO₂ Hybrid Membranes Containing Sulfonic Acid Groups for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *J. Membr. Sci.*, **2004**, *240*, 37-48.
- ⁴ Kim, D. S.; Park, H.B.; Rhim, J. W.; Lee, Y. M. Proton Conductivity and Methanol Transport Behavior of Cross-linked PVA/PAA/silica Hybrid Membranes. *Solid States Ionics*, **2005**, *176*, 117-126.
- ⁵ Moranco, J. M.; Salla, J. M.; Cadenato, A.; Fernández-Francos, X.; Ramis, X.; Colomer, P.; Calventus, Y.; Ruiz, R. Kinetic Studies of the Degradation of Poly(vinyl alcohol)-based Proton-conducting Membranes at Low Temperatures. *Thermochim. Acta*, **2011**, *521*, 139-147.
- ⁶ Uragami, T.; Okazaki, K.; Matsugi, H.; Miyata, T. Structure and Permeation Characteristics of an Aqueous Ethanol Solution of Organic-Inorganic Hybrid Membranes Composed of Poly(vinyl alcohol) and Tetraethoxysilane. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9156-9163.
- ⁷ Chu, W.-B.; Yang, J.-W.; Liu, T.-J.; Tiu, C.; Guo, J. The Effects of pH, Molecular Weight and Degree of Hydrolysis of Poly(vinyl alcohol) on Slot Die Coating of PVA Suspensions of TiO₂ and SiO₂. *Colloids Surf., A*, **2007**, *302*, 1-10.
- ⁸ Ng, L. Y.; Leo, C. P.; Mohammad, A. W. Optimizing the Incorporation of Silica Nanoparticles in Polysulfone/Poly(vinyl alcohol) Membranes with Response Surface Methodology. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *121*, 1804-1814.
- ⁹ Peng, Z.; Kong, L. X.; Li, S.-D. Thermal Properties and Morphology of a Poly(vinyl alcohol)/Silica Nanocomposite Prepared with a Self-assembled Monolayer Technique. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, *96*, 1436-1442.
- ¹⁰ Andrade, G. I.; Barbosa-Stancioli, E. F.; Mansur, A. A. P.; Vasconcelos, W. L.; Mansur, H. S. Small-angle X-ray Scattering and FTIR Characterization of Nanostructured Poly(vinyl alcohol)/Silicate Hybrids for Immunoassay Applications. *J. Mater. Sci.*, **2008**, *43*, 450-463.
- ¹¹ Lin, W.; Zhu, T.; Li, Q.; Yi, S.; Li, Y. Study of Pervaporation for Dehydration of Caprolactam through PVA/Nano Silica Composite Membranes. *Desalination*, **2012**, *285*, 39-45.
- ¹² Yang, C.-C.; Li, Y. J.; Liou, T.-H. Preparation of Novel Poly(vinyl alcohol)/SiO₂ Nanocomposite Membranes by a Sol-gel Process and their Application on Alkaline DMFCs. *Desalination*, **2011**, *276*, 366-372.
- ¹³ Zhao, Y.-N. Preparation of Poly(vinyl alcohol)/Silica Nanocomposites by Sol-gel Method. *e-Polymers*, **2013**, *11*, 1-9.

- ¹⁴ Peng, F.; Lu, L.; Sun, H.; Wang, Y.; Liu, J.; Jiang, Z. Hybrid Organic-inorganic Membrane: Solving the Tradeoff between Permeability and Selectivity. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 6790-6796.
- ¹⁵ Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 3893-3957.
- ¹⁶ http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi
- ¹⁷ Shehap, A. M. Thermal and Spectroscopic Studies of Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxy Methyl Cellulose Blends. *Egypt. J. Solids*, **2008**, *31*, 75-91.
- ¹⁸ Wu, J.; Wang, N.; Wang, L.; Dong, H.; Zhao, Y.; Jiang, L. Unidirectional Water-penetration Composite Fibrous Film via Electrospinning. *Soft Matter*, **2012**, *8*, 5596-5999.
- ¹⁹ Chang, Y.-W.; Wang, E.; Shin, G.; Han, J.-E.; Mather, P. T. Poly(vinyl alcohol) (PVA)/Sulfonated Polyhedral Oligosilsesquioxane (sPOSS) Hybrid Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Polym. Adv. Technol.*, **2007**, *18*, 535-543.
- ²⁰ Reis, E. F.; Campos, F. S.; Lage, A. P.; Leite, R. C.; Heneine L. G.; Vaxconcelos, W. L.; Lobato, Z. I. P.; Mansur, H. S. Synthesis and Characterization of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels and Hybrids for rMPB70 Proteine Adsorption. *Mater. Res.*, **2006**, *9*, 185-191.
- ²¹ Andrade, G.; Barbosa-Stancioli, E. F.; Mansur, A. A. P.; Vasconcelos, W. L.; Mansur, H. S. Design of Novel Hybrid Organic-inorganic Nanostructured Biomaterials for Immunoassay Applications. *Biomed. Mater.*, **2006**, *1*, 221-234.
- ²² Peng, F.; Lu, L.; Sun, H.; Wang, Y.; Wu, H.; Jiang, Z. Correlations between Free Volume Characteristics and Pervaporation Permeability of Novel PVA-GPTMS Hybrid Membranes. *J. Membr. Sci.*, **2006**, *275*, 97-104.
- ²³ Guo, R.; Hu, C.; Pan, F.; Wu, H.; Jiang, Z. PVA-GPTMS/TEOS Hybrid Pervaporation Membrane for Dehydration of Ethylene Glycol Aqueous Solution. *J. Membr. Sci.*, **2006**, *281*, 454-462.
- ²⁴ Jayasekara, R.; Harding, I.; Bowater, I.; Christie, G.B.Y.; Lonergan, G. T. Preparation, Surface Modification and Characterization of Solution Cast Starch PVA Blended Films. *Polym. Test.*, **2004**, *23*, 17-27.
- ²⁵ Templin, M.; Wiesner, U.; Spiess, H. W. Multinuclear Solid-state-NMR Studies of Hybrid Organic-inorganic Materials. *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 814-817.
- ²⁶ Hsu, Y.-G.; Lin, K.-H.; Hung, L.-M.; Hua, C.-H.; Hsieh, C.-H. Properties of PVA-PSA Hybrid Materials Prepared through the Incorporation of Polysilicic Acid (PSA) into Polyvinyl Alcohol. *J. Polym. Res.*, **2001**, *8*, 125-132.
- ²⁷ Othman, Z. A.; Apblett, A. W. Synthesis of Mesoporous Silica Grafted with 3-Glycidoxypolytrimethoxy-silane. *Mater. Lett.*, **2009**, *63*, 2331-2334.
- ²⁸ Gaume, J.; Wong-Wah-Chung, P.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Photochemical Behavior of PVA as an Oxygen-barrier Polymer for Solar Cell Encapsulation. *RSC Adv.*, **2011**, *1*, 1471-1481.

- ²⁹ Yang, C.-C.; Li, Y. J.; Liou, T.-H. Preparation of Novel Poly(vinyl alcohol)/SiO₂ Nanocomposite Membranes by a Sol-gel Process and their Application on Alkaline DMFCs. *Desalination*, **2011**, 276, 366-372.
- ³⁰ Guo, R.; Ma, X.; Hu, C.; Jiang, Z. Novel PVA-silica Nanocomposite Membrane for Pervaporative Dehydration of Ethylene Glycol Aqueous Solution. *Polymer*, **2007**, 48, 2939-2945.
- ³¹ Qiao, J.; Fu, J.; Lin, R.; Ma, J.; Liu, J. Alkaline Solid Polymer Electrolyte Membranes Based on Structurally Modified PVA/PVP with Improved Alkali Stability. *Polymer*, **2010**, 51, 4850-4859.
- ³² Thanganathan, U.; Nishina, Y.; Kimura, K.; Hayakawa, S.; Bobba, R. Characterization of Hybrid Composite Membrane Based Polymer/Precursor/SiO₂. *Mater. Lett.*, **2012**, 81, 88-91.
- ³³ Patil, M. B.; Patil, S. A.; Veerapur, R. S.; Aminabhavi, T. M. Novel Poly(vinyl alcohol)-Tetraethoxysilane Hybrid Matrix Membranes as Oxygen Barriers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104, 273-278.
- ³⁴ Nechifor, C.-D.; Ciobanu, C. L.; Dorohoi, D.-O.; Ciobanu, C. Polymeric Films Properties of Poly(vinyl alcohol) and Poly(hydroxy urethane) in Different Concentrations. *U.P.B. Sci. Bull. Series A*, **2009**, 71, 97-106.
- ³⁵ Zhang, W.; Zhang, Z.; Wang, X. Investigation on Surface Molecular Conformations and Pervaporation Performance of the Poly(vinyl alcohol) (PVA) Membrane. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 333, 346-353.
- ³⁶ Binet, M. L.; Commereuc, S.; Chalchat, J. C.; Lacoste, J. Oxidation of Polyterpenes: a Comparison of Poly α , and Poly β , Pinenes Behaviours. Part I – Photo-oxidation. *J. Photochem. Photobiol., A*, **1999**, 120, 45-53.
- ³⁷ Sakai, N.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO₂ Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 3023-3026.
- ³⁸ Stevens, N.; Priest, C. I.; Sedev, R.; Ralston, J. Wettability of Photoresponsive Titanium Dioxide Surfaces. *Langmuir*, **2003**, 19, 3272–3275.
- ³⁹ Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces. *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 135-138.
- ⁴⁰ Gao, Y.-F.; Masuda, Y.; Koumoto, K. Light-excited Superhydrophilicity of Amorphous TiO₂ Thin Films Deposited in an Aqueous Peroxotitanate Solution. *Langmuir*, **2004**, 20, 3188-3194.
- ⁴¹ Thompson, T. L.; Yates, J. T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂-New Photochemical Processes. *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 4428-4453.
- ⁴² Tebby, Z.; Babot, O.; Toupance, T.; Park, D.-H.; Campet, G.; Delville, M.-H. Low-Temperature UV-Processing of Nanocrystalline Nanoporous Thin TiO₂ Films: An original Route toward Plastic Electrochromic Systems. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 7260-7267.

- ⁴³ Tebby, Z.; Babot, O.; Michau, D.; Hirsch, L.; Carlos, L.; Toupance, T. A Simple Route Towards Low-temperature Processing of Nanoporous Thin Films Using UV-irradiation: Application for Dye Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2009**, *205*, 70-76.
- ⁴⁴ Gaume, J.; Taviot-Gueho, C.; Cros, S.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Optimization of PVA Clay Nanocomposite for Ultra-barrier Multilayer Encapsulation of Organic Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, *99*, 240-249.
- ⁴⁵ Peng, Z.; Kong, L. X. Morphology of Self-assembled Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites Studied with Atomic Force Microscopy. *Polym. Bull.*, **2007**, *59*, 207-216.
- ⁴⁶ Chomon, P. L'Emballage Souple dans l'Agro-alimentaire. In *Emballages Magazine*; Grardel, P.-E, Ed.: Paris, 1992.
- ⁴⁷ Su, J.-F.; Huang, Z.; Zhao, Y.-H.; Yuan, X.-Y.; Wang, X.-Y., Li, M. Moisture Sorption and Water Vapor Permeability of Soy Protein Isolate/Poly(vinyl alcohol)/Glycerol Blend Films. *Ind. Crops Prod.*, **2010**, *31*, 266-276.

Chapitre IV : Synthèse, caractérisations et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/silice/résine terpénique

Dans le chapitre précédent, les films et les membranes hybrides organique-inorganique ont été élaborés via la formation *in situ* de silicates par voie sol-gel dans le PVA. Comme mentionné au chapitre II, une seconde méthode pour introduire la composante inorganique dans un matériau hybride consiste en la synthèse préalable de particules de silice puis en leur redispersion en solution en présence de la composante organique pour former des films ou des membranes hybrides organique-inorganique. Cette méthode en deux étapes relativement simple permet de contrôler la taille et la forme des particules inorganiques introduites dans les matériaux hybrides formés mais peut conduire à des problèmes d'homogénéité du fait des phénomènes d'agrégation.¹ Dans ce qui suit nous décrivons la mise en œuvre de cette seconde approche. Tout d'abord, la synthèse de particules de silice ou de silice hybride ($\text{SiO}_{1,5}\text{C}_2\text{H}_3$) a été réalisée selon la voie sol-gel par la méthode de « Stöber » ou par microémulsion inverse. Puis, certaines de ces particules ont été fonctionnalisées par des organosilanes. Enfin, les particules de silice pure, hybride ou fonctionnalisées ont été incorporées au PVA avant l'introduction de résine terpénique au mélange. La formulation du mélange PVA/silice/résine terpénique a été optimisée afin d'obtenir des films et des membranes hybrides dont les propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières ont été déterminées.

IV.1. Optimisation des films PVA/silice/résine terpénique

Plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre pour préparer des nanoparticules de silice pure, de silice hybride ou de silice fonctionnalisée en surface par des fonctions organiques. La première voie de synthèse envisagée a consisté à synthétiser des particules par la méthode de « Stöber » classique. Une voie par microémulsion inverse a également été testée pour préparer des nanoparticules de taille contrôlée. Ensuite, des films PVA/silice « Stöber » et PVA/silice « microémulsion inverse » avec ou sans résine ont été élaborés.

IV.1.1. Films PVA/silice « Stöber »/résine terpénique

Des particules de silice ont été synthétisées par la méthode de « Stöber », puis incorporées au PVA et à la résine. Deux synthèses ont été réalisées, la première conduisant à des particules de silice de taille sub-micrométrique et la seconde à des particules de silice hybride $\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ de taille sub-micrométrique.

IV.1.1.a. Synthèse de particules de silice

Cette première synthèse a été effectuée en adaptant les travaux de Wu *et coll.* et de Shin *et coll.* dans lesquels des particules de silice d'environ 150 nm de diamètre avaient été obtenues.^{2,3}

- **Méthode de synthèse**

Un mélange d'eau (3,40 g, soit 7,54 M), d'éthanol (6,94 g, soit 6,03 M) et d'hydroxyde ammonium (0,29 g, soit 0,33 M, i. e. 0,19 M en NH_3) a été préparé et mis sous agitation à température ambiante. Parallèlement, une solution de TEOS (1,32 g, soit 0,25 M) dans l'éthanol (8,77 g, soit 7,60 M) a été préparée. Après addition de cette seconde solution à la première, le mélange a été mis sous agitation à température ambiante pendant 3,5h. La solution a été ensuite centrifugée à $8\,500\text{ tr.min}^{-1}$ pendant 10 min. Après élimination du surnageant, le résidu solide a été lavé avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 10 min et centrifugé à $8\,500\text{ tr.min}^{-1}$ pendant 10 min. Ces deux dernières étapes ont été répétées deux fois avec de l'éthanol et trois fois avec de l'eau. La poudre obtenue a été séchée sous vide à 50°C , puis dans un four à 80°C pendant 20h (**SiO_2 -Pure**). La poudre a été calcinée à 550°C pendant 2h, le rendement de la réaction étant de 70%.

- **Caractérisation**

La morphologie et la nature chimique de la poudre SiO_2 -Pure ont été déterminées par microscopie électronique en transmission (MET), par analyse de spectroscopie infrarouge en transmission (FTIR) et par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique (RMN solide MAS).

Morphologie des particules SiO_2 -Pure

Les images MET des particules SiO_2 -Pure indiquent la formation de particules sphériques de diamètre $155 \pm 16\text{ nm}$ avant calcination et de $212 \pm 30\text{ nm}$ après calcination (Figure IV.1). Les tailles mesurées avant calcination sont en accord avec celles rapportées par Wu *et coll.* et Shin *et coll.*^{2,3} Par ailleurs, l'étape de calcination provoque des phénomènes de frittage induisant une augmentation de 30% de la taille des particules.

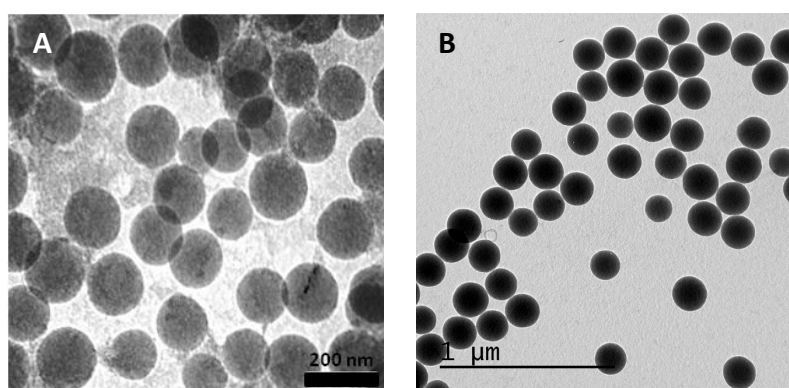


Figure IV.1 : Images MET des particules de silice SiO_2 -Pure, (A) non calcinées et (B) calcinées.

Nature chimique des particules SiO_2 -Pure

Les résonances caractéristiques de la silice ont été observées sur les spectres FTIR des poudres non calcinée et calcinée (Figure IV.2).

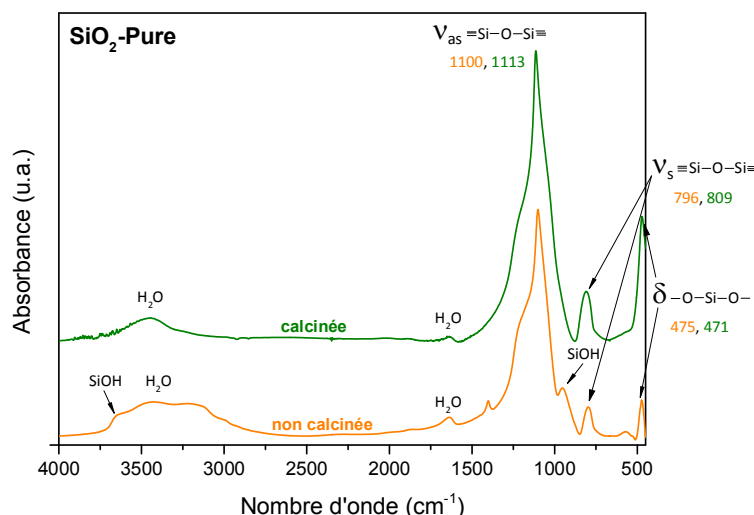


Figure IV.2 : Spectres FTIR des poudres SiO₂-Pure non calcinée et calcinée.

Ainsi, les résonances attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique ($\nu_{\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv}^{\text{as}}$) et symétrique ($\nu_{\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv}^{\text{s}}$) de la liaison $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ et de déformation ($\delta_{-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-}$) de la liaison $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ sont détectées à 1100, 796 et 475 cm⁻¹ respectivement pour la poudre non calcinée et à 1113, 809 et 471 cm⁻¹ pour la poudre calcinée.⁴ Les résonances des silanols, vers 3600 et à 954 cm⁻¹ sont détectées seulement dans la silice non calcinée, la calcination étant connue pour réduire considérablement le nombre de silanols. Les résonances de l'eau sont quant à elles présentes dans les deux poudres entre 3500 et 3200 cm⁻¹ et entre 1650 et 1600 cm⁻¹, mais sont plus intenses dans le cas de la poudre non calcinée. L'ensemble de ces données confirme l'obtention de silice pure.

Les sites de type Q⁴ et Q³ caractéristiques des formes les plus condensées de la silice ont été observés sur le spectre RMN solide MAS ²⁹Si de la poudre SiO₂-Pure à -108,6 et -99,0 ppm respectivement (Figure IV.3).⁵ La présence majoritaire de site de type Q⁴ associée à l'absence de site de type Q² indique que la poudre SiO₂-Pure est de la silice bien condensée.

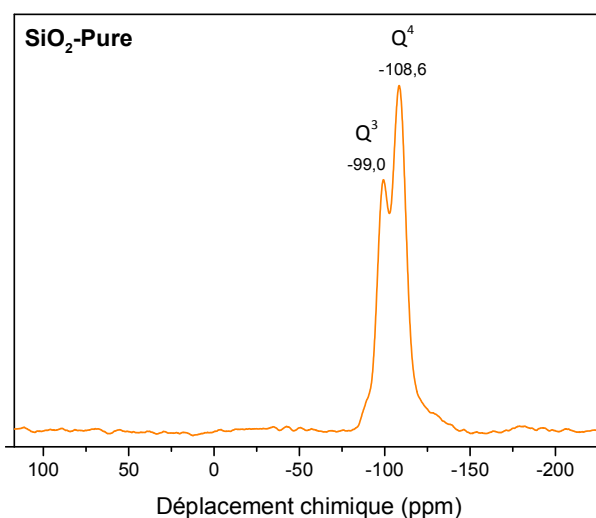


Figure IV.3 : Spectre RMN solide MAS ²⁹Si de la poudre SiO₂-Pure non calcinée.

IV.1.1.b. Synthèse de particules de silice hybride

Afin d'améliorer la compatibilité entre les composantes inorganique et organique, des particules de silice hybride ont été synthétisées. Ainsi, la méthode de Deng *et coll.* (méthode de « Stöber » modifiée) a été adaptée afin de synthétiser des particules de silice hybride de type $\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}=\text{CH}_2)$.⁶

- **Méthode de synthèse**

Une solution de VTES (0,903 g soit 0,085 M ou 2,709 g soit 0,245 M) dans 50 mL d'eau (49,6 ou 47,9 M respectivement) a été préparée et agitée à température ambiante pendant 2h. Puis, 5 mL d'hydroxyde d'ammonium (2,30 ou 2,22 M, soit 1,37M ou 1,32 M de NH_3 respectivement) ont été ajoutés à la solution. Cette dernière a été agitée à température ambiante pendant 1h. Elle a ensuite été centrifugée, afin de récupérer un résidu solide. Ce résidu a été lavé et centrifugé trois fois dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons. Le solide a été séché sous vide à température ambiante (**SiO₂-Hyb**). Le rendement la réaction n'est seulement que de 7%.

- **Caractérisations**

La morphologie et la nature de la poudre obtenue SiO₂-Hyb ont également été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) et MET, par spectroscopies FTIR et RMN solide MAS.

Morphologie des nanoparticules SiO₂-Hyb

Les analyses MET et MEB ont révélé la formation de particules sphériques de taille sub-micrométrique, le diamètre de ces particules dépendant de la concentration en VTES (Figure IV.4). Ainsi, pour une concentration en VTES de 0,245 M, des particules sphériques monodisperses d'environ 450 nm de diamètre ont été obtenues, tandis que des particules plus petites de 338 ± 35 nm ont été formées lorsque la concentration en VTES n'était que de 0,085 M. Par conséquent, comme précédemment rapporté par Deng *et coll.*, une diminution de la concentration en VTES conduit à une diminution du diamètre des particules.⁶

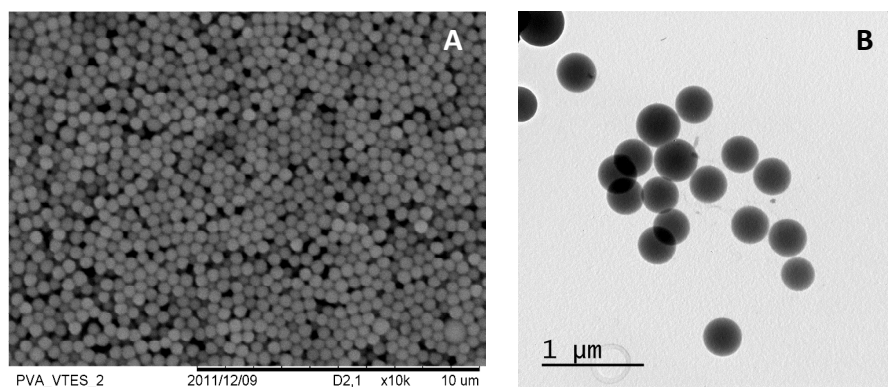


Figure IV.4 : Images de (A) MEB et (B) MET des particules de silice hybride SiO₂-Hyb. (A) [VTES] = 0,245 M, (B) [VTES] = 0,085 M.

Par ailleurs, les diamètres des particules obtenues sont dans la gamme de ceux rapportés par Deng *et coll.*⁶ Cependant, des tentatives d'optimisation de différents paramètres tels que la concentration en catalyseur ou l'ordre d'introduction du VTES et du NH_4OH n'ont pas permis de diminuer la taille des particules synthétisées.

Nature chimique des particules $\text{SiO}_2\text{-Hyb}$

Le spectre FTIR de la poudre $\text{SiO}_2\text{-Hyb}$ présente les bandes attendues pour des particules de silice hybride de type $\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (Figure IV.5).⁶

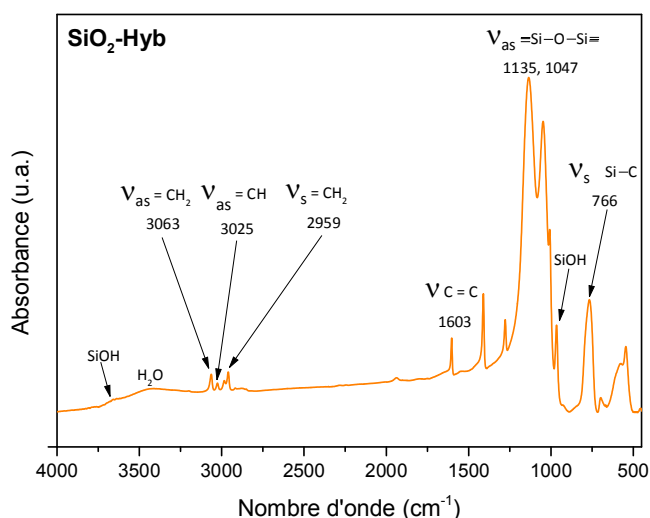


Figure IV.5 : Spectre FTIR de la poudre $\text{SiO}_2\text{-Hyb}$.

Ainsi, les résonances à 3063, 3025 et 2959 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de $=\text{CH}_2$, asymétrique de $=\text{CH}$ et symétrique de $=\text{CH}_2$. Le pic à 1603 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation de $\text{C}=\text{C}$, les résonances à 1135 cm^{-1} et 1047 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration d'élongation asymétrique de $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, et celle à 766 cm^{-1} à la vibration d'élongation de $\text{Si}-\text{C}$. La vibration d'élongation asymétrique de $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ attendue vers 1080 cm^{-1} pour une silice pure, a été observée à 1050 et 1149 cm^{-1} dans le cas de la silice hybride, la liaison $\text{Si}-\text{C}$ détruisant la symétrie de la structure $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. L'ensemble de ces données confirme donc l'obtention de particules de silice hybride.

Par ailleurs, le spectre RMN solide MAS ^{29}Si de la poudre $\text{SiO}_2\text{-Hyb}$ présente une résonance majoritaire à -78,5 ppm et une moins intense à -68,5 ppm attribuables respectivement à des sites de type T^3 et T^2 . Ces valeurs de déplacement chimique sont en bon accord avec celles décrites par Deng *et coll.* pour des particules de silice hybride similaires.⁶ En outre, la présence de sites T^3 majoritaires révèle une bonne condensation du réseau de silice.

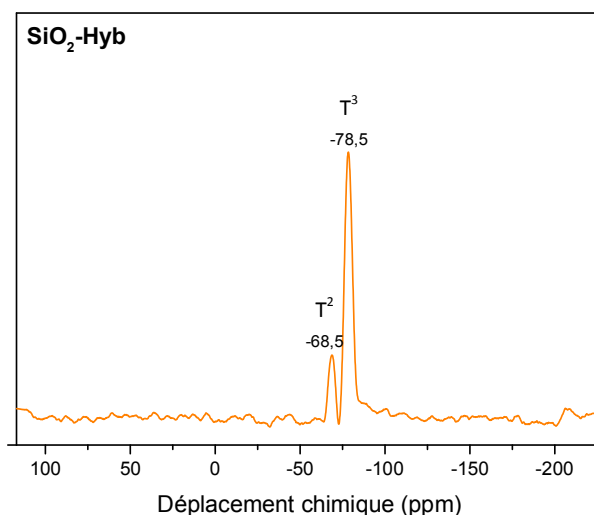


Figure IV.6 : Spectre RMN solide MAS ^{29}Si de la poudre $\text{SiO}_2\text{-Hyb}$.

IV.1.1.c. Formation des films PVA/silice « Stöber »/résine terpénique

L'étape suivante a consisté à incorporer ces deux types de particules au PVA afin de former des films hybrides organique-inorganique.

- **Films PVA/particules $\text{SiO}_2\text{-Pure}$ /résine terpénique**

Des films PVA/particules $\text{SiO}_2\text{-Pure}$ avec ou sans résine dermulsène RE 802 ont été formés à partir des particules de silice pure $\text{SiO}_2\text{-Pure}$, puis ont été analysés. Une étude préliminaire faisant varier certains paramètres tels que la durée, les concentrations en réactifs ou en catalyseur a permis de proposer le mode opératoire optimal décrit ci-dessous.

Méthode de synthèse

Parallèlement à la préparation de la suspension des particules $\text{SiO}_2\text{-Pure}$, une solution de PVA ($M_w = 146\,000 - 186\,000\text{ g.mol}^{-1}$, 0,95 g) dans l'eau (13,2 mL) a été préparée à 95°C pendant 30 min. La solution de PVA et la suspension de silice ont été mélangées à température ambiante pendant 45 min. La résine dermulsène RE 802 a ensuite été incorporée. Les différentes proportions massiques du mélange sont PVA : $\{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}\}$ de 5 : 95 et PVA : silice : résine de 100 : 10 : 10. La nouvelle solution a été agitée magnétiquement à température ambiante pendant 15 min, puis a été déposée sur un substrat en verre par enduction centrifuge (30 s à $10\,000\text{ tr.min}^{-1}$). Les films PVA/ $\text{SiO}_2\text{-Pure}$ (**EXP IV-1**) et PVA/ $\text{SiO}_2\text{-Pure}$ /résine dermulsène RE 802 (**EXP IV-2**) ont ensuite été traités thermiquement à 150°C pendant 15 min.

Caractérisations

Les particules de silice $\text{SiO}_2\text{-Pure}$ ont été observées dans la matrice PVA et PVA/résine sur les images de MEB (BR) (Figure IV.7). Bien que présentes sous la forme d'agrégats de 3 à 6 particules, les particules de $\text{SiO}_2\text{-Pure}$ sont relativement bien dispersées dans la matrice organique. Les épaisseurs de ces films estimées par MEB (BR) sont d'environ 425 nm pour

EXP IV-1 et comprise entre 400 et 600 nm pour les films EXP IV-2 (Figure IV.7). Par ailleurs, les films hybrides EXP IV-1 en absence de résine sont transparents mais diffusent un peu plus la lumière que les films PVA/silicates décrits dans le chapitre III, du fait de la taille (sub-) micrométrique des agrégats de particules de silice (Figure IV.8). En revanche, les films hybrides PVA/SiO₂-Pure/résine dermulsène RE 802 diffusent de manière significative la lumière. L'introduction de la résine est donc principalement à l'origine de ce phénomène de diffusion de la lumière.

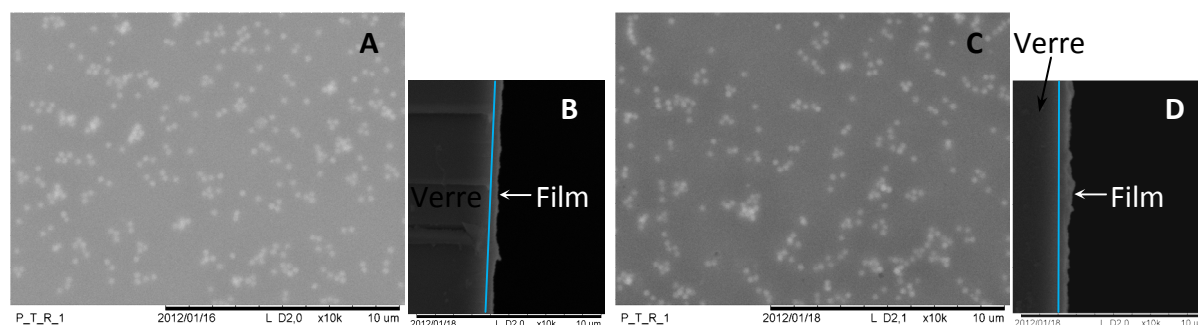


Figure IV.7 : Images MEB (BR) de la surface et en tranche des films (A, B) PVA/SiO₂-Pure EXP IV-1 et (C, D) PVA/SiO₂-Pure/résine dermulsène RE 802 EXP IV-2.

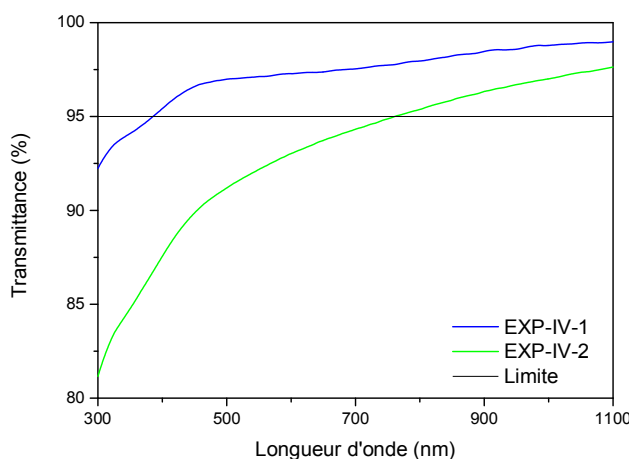


Figure IV.8 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/SiO₂-Pure EXP IV-1 et PVA/SiO₂-Pure/résine dermulsène RE 802 EXP IV-2.

• Films PVA/particules SiO₂-Hyb/résine terpénique

De manière à améliorer la compatibilité physico-chimique, donc la dispersion, des particules de silice avec la matrice organique, le même type de formulation a été reproduit pour les particules SiO₂-Hyb.

Méthode de synthèse

Parallèlement à la préparation d'une suspension de silice hybride préparée à partir d'une concentration en VTES de 0,245M, une solution de PVA ($M_w = 146\,000 - 186\,000\text{ g.mol}^{-1}$, 1,5 g) dans l'eau (10 mL) a été préparée à 95°C pendant 30 min. Les deux solutions ont été ensuite mélangées à 95°C pendant 1h. De la résine dermulsène RE 802 a été ajoutée.

Les proportions massiques finales sont PVA : {VTES, H₂O, NH₄OH} de 10 : 90 et PVA : SiO₂-Hyb : résine de 100 : 7,5 : 20. Le mélange a été agité au vortex et a ensuite subi 60 ou 90 min d'ultrasons avant d'être déposé sur un substrat en verre par enduction centrifuge à 10 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s. Les films PVA/SiO₂-Hyb (**EXP IV-3**) et les films PVA/SiO₂-Hyb/résine RE 802 (**EXP IV-4**) ont ensuite été traités thermiquement à 150°C pendant 15 min.

Caractérisations

Des billes de silice hybride bien dispersées dans la matrice organique ont été observées par MEB dans les films EXP IV-3 et EXP IV-4, quelques petits agrégats de particules étant cependant détectés (Figure IV.9). A ce grandissement, la résine dans les films EXP IV-4 est bien dispersée car une seule phase est observée. Par ailleurs, d'après les images MEB en tranche, l'épaisseur des films EXP IV-3 est comprise entre 1 et 1,5 µm et celle des films EXP IV-4 est d'environ 1 µm (Figure IV.9).

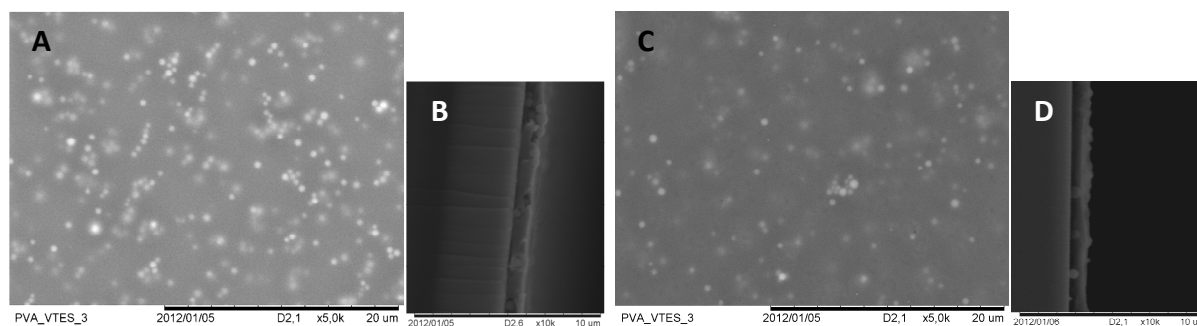


Figure IV.9 : Images MEB (BR) de la surface et en tranche des films (A, B) PVA/SiO₂-Hyb EXP IV-3 et (C, D) PVA/SiO₂-Hyb/résine dermulsène RE 802 EXP IV-4.

Les films EXP IV-3 et EXP IV-4 présentent des spectres d'absorption UV-visible similaires avec une transmittance supérieure à 85% entre 400 et 900 nm (Figure IV.10).

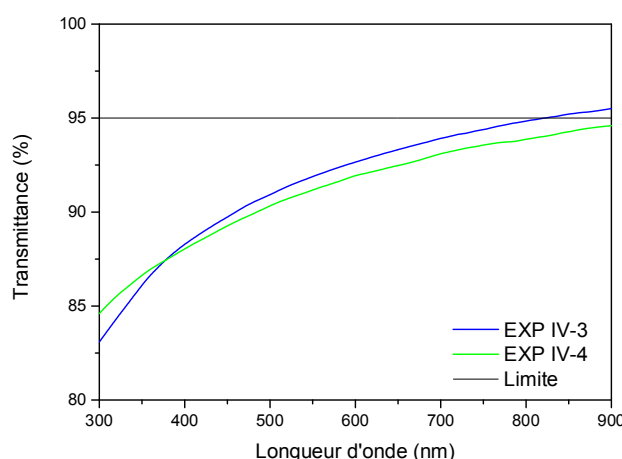


Figure IV.10 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/SiO₂-Hyb EXP IV-3 et PVA/SiO₂-Hyb/résine dermulsène RE 802 EXP IV-4.

Dans les deux cas, l'absorption plus élevée que celles des films décrits dans le chapitre III provient d'une part d'une épaisseur plus importante (1 à 1,5 µm à comparer avec

550 nm) et, d'autre part, du diamètre élevé des particules SiO₂-Hyb. Par conséquent, en dépit de ces résultats encourageants, cette méthode n'a pas été poursuivie.

IV.1.1.d. Conclusion

Malgré la formation de films contenant des particules de silice ou de silice hybride bien dispersées dans la matrice organique PVA/résine dermulsène RE 802, les diamètres de ces particules étaient trop importants pour pouvoir utiliser ces matériaux hybrides comme encapsulant dans les panneaux photovoltaïques. Nous avons donc exploré une autre méthode pour préparer des particules de silice de taille plus faible.

IV.1.2. Film PVA/silice « microémulsion inverse »/résine terpénique

Les synthèses de particules par « microémulsion inverse » sont connues pour conduire à des particules de taille faible et contrôlée.^{7,8} Nous avons donc tout d'abord synthétisé des nanoparticules de taille et forme définies par microémulsion inverse avant de les introduire dans des matrices PVA/résine terpénique.

IV.1.2.a. Synthèse de nanoparticules de silice par microémulsion inverse

Naka *et coll.* ont obtenu selon l'approche par microémulsion inverse des nanoparticules de silice pure et fonctionnalisées quasiment sphériques et monodisperses en taille, le diamètre des particules de silice pure étant de 36 nm et celui des particules fonctionnalisées compris entre 32 et 68 nm.⁹ Ces travaux ont donc été adaptés dans ce qui suit pour préparer des particules de SiO₂ de 35 nm de diamètre.

• **Méthode de synthèse**

Le tensio-actif (33,5 g), l'éther polyoxyéthylène nonylphenol éther (NP-5 ou Igepal CO-520), et l'hydroxyde d'ammonium (28-30% en masse en NH₃) (7,7 g) ont été mis en solution dans du cyclohexane (289 g). La solution a été agitée vigoureusement à température ambiante pendant 15 min. Un mélange de TEOS (10,4 g) a été ajouté à la solution goutte à goutte. La solution obtenue a été agitée à température ambiante pendant 21h. Afin d'éliminer le tensio-actif, une solution de diéthylène glycol diéthyl éther (DEGDEE) (60,0 g) dans du cyclohexane (150 g) a été préparée et ajoutée à la dispersion colloïdale. Le mélange a ensuite été agité à température ambiante pendant 24h. L'agitation a été arrêtée pour laisser décanter le mélange et après élimination du surnageant, la dispersion restante a été centrifugée à 8 500 tr.min⁻¹ pendant 10 min afin d'isoler la poudre. Cette dernière a été redispersée dans 60,0 g de DEGDEE et 150 g de cyclohexane afin de répéter le lavage. Le lavage au DEGDEE a ainsi été réalisé 5 fois. Pour isoler la silice, la poudre a été séchée sous vide à 50°C à la rampe à vide, puis à 80°C sous vide sous une cloche à vide pendant une nuit. Une poudre blanche et très pulvérulente (SiO₂-μE) a ainsi été obtenue avec un rendement compris entre 90 et 96%. Plusieurs synthèses ont été réalisées afin de vérifier leur reproductibilité.

- **Caractérisations**

La morphologie, la texture et la nature de la poudre $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ ont été déterminées par MET, analyse d'adsorption-désorption d'azote, spectroscopies FTIR et RMN et par analyse ATG/SM.

Morphologie et texture des nanoparticules $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$

La forme et la taille des particules de silice ont été déterminées par MET sur deux batchs de $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ (Figure IV.11).

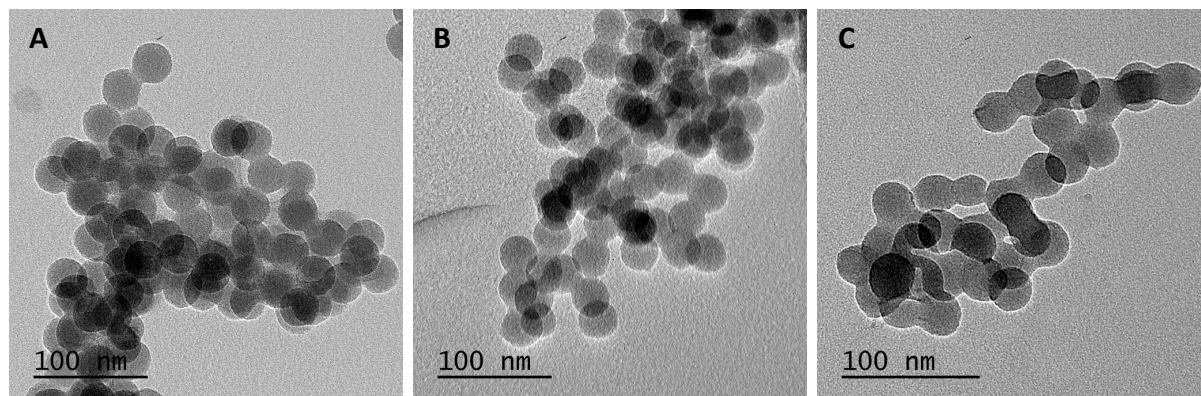


Figure IV.11 : Images MET (BR) des nanoparticules de silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$, (A) non calcinées du 1^{er} batch, (B) non calcinées du 2^{ème} batch et (C) calcinées à 550°C pendant 2h.

Dans les deux cas, des nanoparticules sphériques ont été obtenues. Une analyse statistique de la taille des particules formées a conduit à des diamètres de 35 ± 2 nm pour le premier batch et 34 ± 2 nm pour le second batch. Ces valeurs sont en accord avec celles décrites par Naka *et coll.* (i. e. 36 nm).⁹ Par ailleurs, les particules séchées sont peu associées et la majorité sont individualisées. En revanche, l'étape de calcination conduit à des processus significatifs de coalescence et de frittage. Comme il est préférable d'avoir des nanoparticules isolées, au regard de l'application souhaitée, l'étape de calcination des nanoparticules a été par la suite omise avant leur introduction dans le PVA et la résine terpénique.

La texture de ces poudres a été caractérisée par porosimétrie de sorption d'azote. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote obtenu avec ces poudres est de type II, ce qui indique que ces poudres ne sont pas mésoporeuses (i. e. absence de pores de taille comprise entre 2 et 50 nm) (Figure IV.12).¹⁰

Par ailleurs, des mesures réalisées sur trois batchs différents ont conduit à une aire spécifique BET moyenne de $66,8 \pm 1,4$ m².g⁻¹. En postulant l'obtention de particules sphériques, denses et monodisperses de SiO_2 (Annexe A.4), ces valeurs de surfaces correspondent à celles de particules de diamètre moyen de $34,0 \pm 0,8$ nm. Ce diamètre est exactement le même que celui déduit des images MET, ce qui confirme que les particules formées sont sphériques et denses.

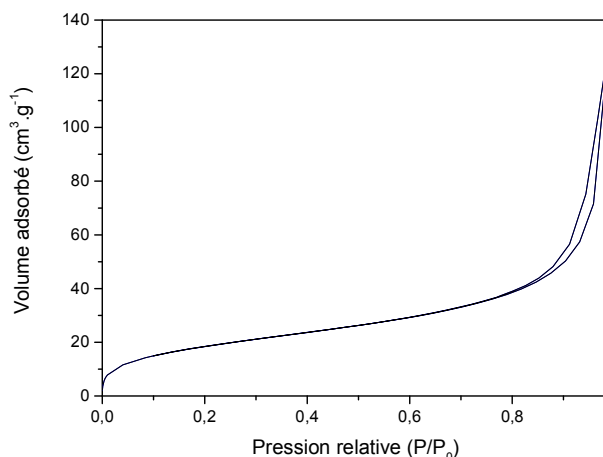


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote d'une poudre de silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$.

Nature chimique des nanoparticules $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$

La nature des groupements fonctionnels présents dans les particules $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ a ensuite été étudiée par spectroscopie FTIR. Tous les batchs ont conduit à des spectres FTIR similaires, révélant ainsi une certaine reproductibilité de la synthèse. Les spectres des poudres $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ lavées soit deux ou cinq fois sont présentés Figure IV.13 afin de mettre en évidence l'influence du lavage.

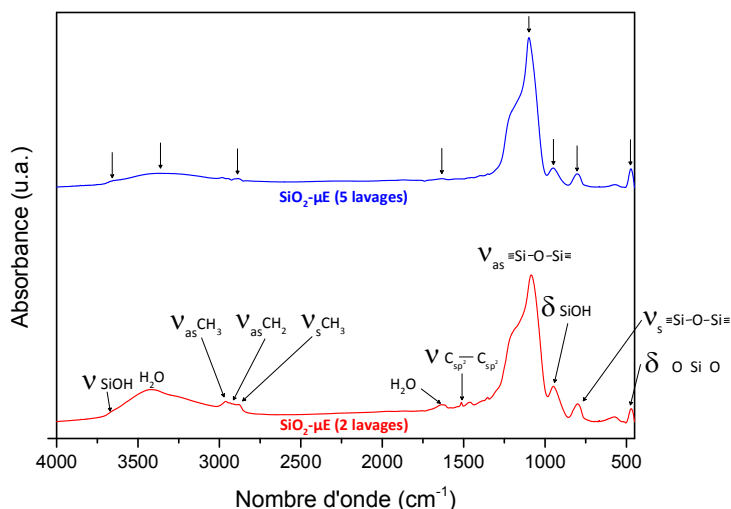


Figure IV.13 : Spectres FTIR de la poudre $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ lavées 2 ou 5 fois.

Les résonances détectées vers 1095 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}^{\text{as}}$), 800 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}^{\text{s}}$) et 475 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-Si-O}}$) sont caractéristiques de la silice.⁴ Les résonances liées aux vibrations des silanols sont observées vers 3600 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-OH}}$) et 950 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-OH}}$). Les résonances de l'eau entre 3200 et 3500 et vers 1600 cm^{-1} sont également retrouvées. Les résonances vers 2980 , 2950 et 2890 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de CH_3 ($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$), asymétrique de CH_2 ($\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$) et symétrique de CH_3 ($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$) du tensio-actif car les pics correspondants sont moins intenses après 5 lavages comparés à ceux observés après 2 lavages. Par ailleurs, le pic fin vers 1510 cm^{-1} est observé sur le spectre de

SiO₂-μE après deux lavages et peut être attribué à la vibration d'élongation C—C du noyau aromatique du tensio-actif ($\nu_{\text{Car}-\text{Car}}$), vibration disparaissant après 5 lavages. Après cinq lavages, la présence de résonances vers 2900 cm⁻¹ est due soit au tensio-actif qui n'a pas été éliminé totalement, soit au DEGDEE. Naka *et coll.*, ayant réalisé les lavages au DEGDEE, ont observé ces mêmes vibrations et ont estimé que 94% du tensio-actif avaient été éliminés après trois lavages.⁹

Le degré de condensation de la silice SiO₂-μE a ensuite été étudié par spectroscopie RMN du solide MAS ²⁹Si. Le spectre de la poudre présente deux résonances à -107,4 ppm et -98,5 ppm correspondant respectivement aux sites de type Q⁴ et Q³ de la silice, ce qui confirme que la silice formée obtenue est bien condensée (Figure IV.14 (A)).⁵

Néanmoins, trois résonances à 70, 23 et 15 ppm ont été détectées par spectroscopie RMN du solide MAS ¹³C de ces particules SiO₂-μE (5 lavages) (Figure IV.14 (B)), qui ont été attribuées aux carbones du DEGDEE et du tensio-actif comme proposé en Schéma IV.1. La résonance à 23 ppm est liée aux carbones du tensio-actif. Les résonances à 70 et 15 ppm étant plus intenses que celle à 23 ppm, indiquent qu'elles sont majoritairement attribuées aux carbones du DEGDEE.

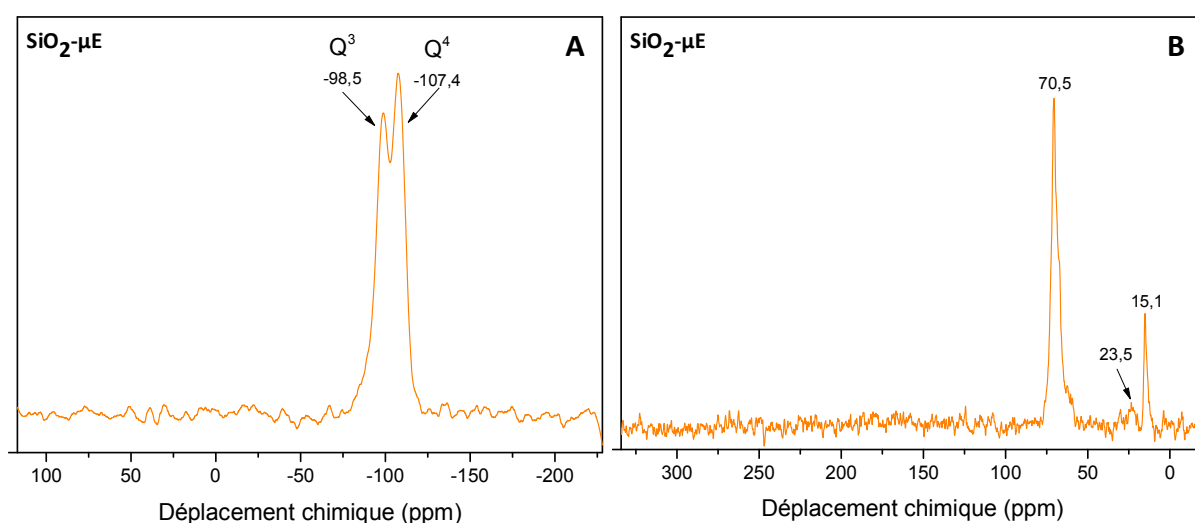


Figure IV.14 : Spectres RMN solide MAS (A) ²⁹Si et (B) ¹³C de la poudre de silice SiO₂-μE (5 lavages).

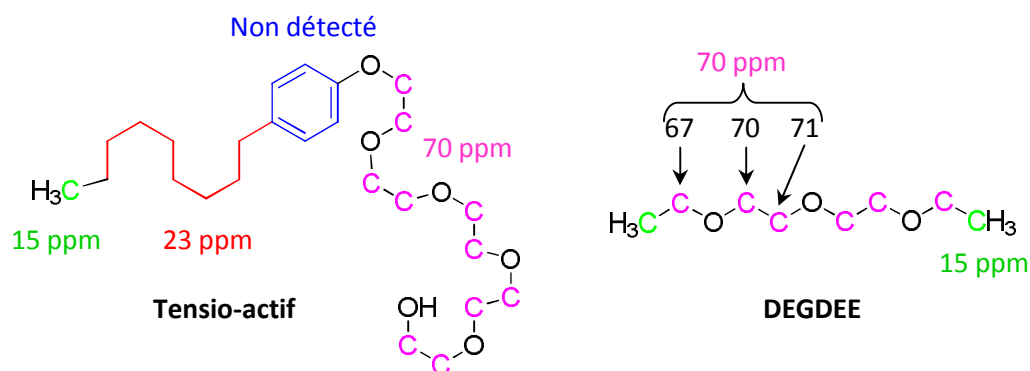


Schéma IV.1 : Attribution des résonances en RMN solide MAS ¹³C aux carbones du tensio-actif et du DEGDEE.

IV.1.2.b. Synthèse de nanoparticules de silice fonctionnalisée

La fonctionnalisation de particules de silice avec des organosilanes a fait l'objet d'un grand nombre de publications.^{9,11,12,13} Cette approche permet d'obtenir une meilleure compatibilité entre réseau organique et inorganique lorsque des particules de silice sont dispersées dans une matrice organique. Cette fonctionnalisation permettrait de réticuler les particules au PVA. Dans ce contexte, différentes particules de silice (Aerosil, SiO₂-Pure et SiO₂-μE) ont été fonctionnalisées par le VTES ou le GPTMS, la première fonctionnalisation permettant d'activer la surface de la silice par des doubles liaisons et la seconde fonctionnalisation rappelle l'approche du chapitre III en activant la surface par des époxydes qui pourront s'ouvrir et se réticuler au PVA. Par souci de concision, seules les nanoparticules SiO₂-μE fonctionnalisées sont décrites ci-dessous. Dans ce contexte, l'approche développée par Al Othman *et coll.* pour fonctionnaliser de la silice mésoporeuse avec du GPTMS a été adaptée à la fonctionnalisation des nanoparticules SiO₂-μE.¹⁴

- **Méthode de synthèse**

Cette méthode met en jeu deux étapes : i) une étape d'activation ; ii) une étape de fonctionnalisation par le VTES ou le GPTMS.

i) L'activation a consisté à agiter 2 g de silice SiO₂-μE dans 20 mL de toluène distillé à 125°C pendant 4h sous flux d'azote. Après retour à température ambiante, la solution a été filtrée et le résidu solide a été lavé sous filtration sous vide avec 100 mL de toluène distillé, puis séché sous vide à 80°C pendant 30 min. La poudre a ensuite été remise sous azote avant d'ajouter 33 mL de toluène distillé et 6,7 mL de triéthylamine. La solution obtenue a été agitée à température ambiante pendant 1h, puis filtrée et lavée avec 100 mL de toluène distillé. La poudre obtenue a finalement été séchée sous vide à 80°C pendant une nuit.

ii) La poudre activée a ensuite été fonctionnalisée avec du GPTMS ou du VTES. Pour cela 0,8 g de poudre activée a été mis sous azote avant d'y ajouter 27 mL de toluène distillé et 3,0 mL de VTES ou 3,2 mL de GPTMS. La solution obtenue a été agitée à 140°C pendant 48h. Le mélange a ensuite été filtré et la poudre obtenue a été lavée avec 100 mL de toluène distillé et 50 mL d'éthanol absolu. Un séchage sous vide à 60°C a conduit à la poudre fonctionnalisée en surface.

La silice activée, la silice fonctionnalisée avec VTES et la silice fonctionnalisée avec GPTMS sont notées **SiO₂-μE-A**, **SiO₂-μE-AV** et **SiO₂-μE-AG** respectivement. Différentes poudres de silice SiO₂-μE ont été activées et fonctionnalisées afin de vérifier la reproductibilité de cette méthode.

- **Caractérisations**

Les nanoparticules fonctionnalisées ont été analysées par MET et porosimétrie de sorption d'azote afin de déterminer leur forme, leur taille et leur texture. Ces nanoparticules ont été également analysées par spectroscopies FTIR et RMN afin de confirmer la fonctionnalisation.

Morphologies des nanoparticules SiO₂-μE activées et fonctionnalisées

Les nanoparticules de silice SiO₂-μE activées (SiO₂-μE-A) et fonctionnalisées par VTES (SiO₂-μE-AV1 et SiO₂-μE-AV2) et par GPTMS (SiO₂-μE-AG1 et SiO₂-μE-AG2) ont été analysées par MET (Figure IV.15).

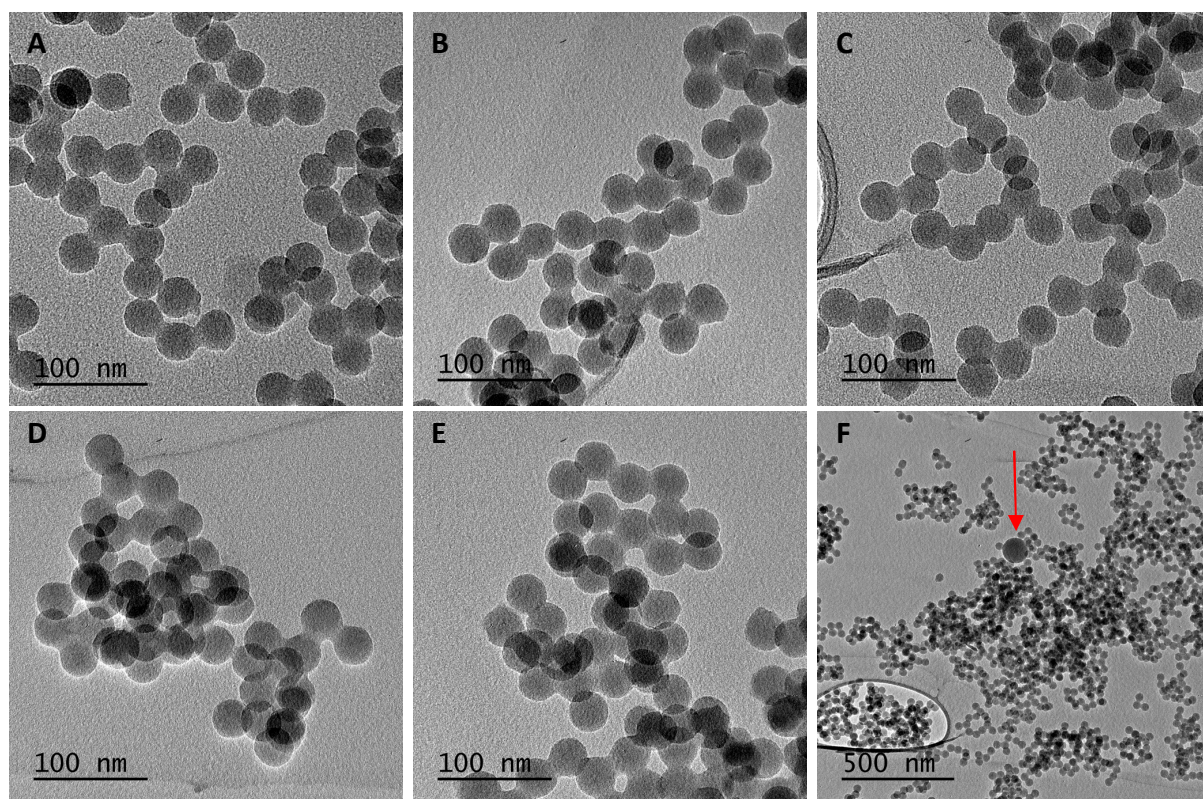


Figure IV.15 : Images MET (BR) des nanoparticules de silice, (A) SiO₂-μE-A, (B) SiO₂-μE-AV1, (C) SiO₂-μE-AV2, (D) SiO₂-μE-AG1, (E) SiO₂-μE-AG2 et (F) SiO₂-μE-AV1.

Ces nanoparticules sont sphériques et de taille équivalente aux nanoparticules de silice pure SiO₂-μE. En effet, le diamètre de toutes les particules, SiO₂-μE-A, SiO₂-μE-AV1, SiO₂-μE-AV2, SiO₂-μE-AG1 et SiO₂-μE-AG2, est exactement de 34 ± 2 nm. Par conséquent, l'activation et la fonctionnalisation n'ont pas modifié la morphologie des nanoparticules initiales. En revanche, la coalescence des particules semble beaucoup plus importante pour la silice activée et fonctionnalisée comparée aux nanoparticules de silice pure, ce phénomène étant plus marqué dans le cas des silices fonctionnalisées. Ceci est probablement dû à la température de réaction de 140°C induisant un phénomène de coalescence. De grosses particules (en faible quantité) ont d'ailleurs été observées dans le

cas des silices fonctionnalisées (Figure IV.15 (F), flèche). Enfin, il mérite d'être mentionné que l'absence de variation des diamètres des particules après fonctionnalisation est en accord avec la faible quantité d'agents de couplage silicié utilisé qui ne peut pas conduire au dépôt d'une écorce hybride sur les particules initiales.

Des nanoparticules de silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ activées et fonctionnalisées ont été analysées par analyse de porosimétrie de sorption d'azote et les données correspondantes ont été comparées à celles obtenues avec les nanoparticules de silice pure. Dans tous les cas, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont de type II, confirmant que ces poudres ne sont pas mésoporeuses (i. e. absence de pores de taille comprise entre 2 et 50 nm) (Figure IV.16).¹⁰

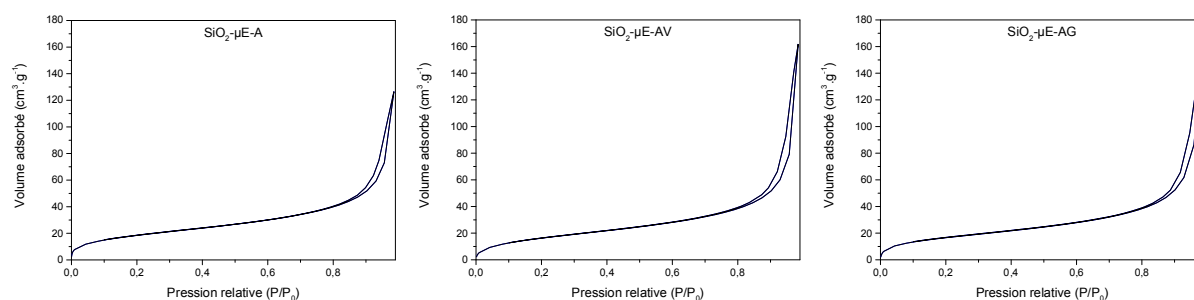


Figure IV.16 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des poudres de silice activée $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-A}$, fonctionnalisée par VTES $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AV}$ et par GPTMS $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AG}$.

Les nanoparticules activées $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-A}$ présentent une aire spécifique BET de $67,2 \pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ce qui conduit à un diamètre de $33,8 \text{ nm}$ comparable à celui des particules de silice pure de $34,0 \pm 0,8 \text{ nm}$. Pour les particules fonctionnalisées, des aires spécifiques moins importantes et donc des diamètres plus élevés étaient attendus.¹⁴ Ainsi, les particules fonctionnalisées avec VTES, $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AV}$ possèdent une aire spécifique de $62,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ correspondant à un diamètre moyen de $36,5 \text{ nm}$. Les particules fonctionnalisées avec le GPTMS, $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AG}$ possèdent une aire spécifique de $61,4 \pm 0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, correspondant à un diamètre moyen de particule de $37,0 \text{ nm}$. L'augmentation du diamètre, prouve qu'une modification de la surface de la silice a eu lieu. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène telles que le dépôt sur la silice d'une couche de VTES ou de GPTMS de 3 nm , un changement de forme des particules ou une agrégation de ces particules.

Fonctionnalisation des nanoparticules

Les spectres FTIR des différentes poudres activées et fonctionnalisées avec VTES ou GPTMS sont similaires, indiquant une certaine reproductibilité des étapes d'activation et de fonctionnalisation (Figure IV.17).

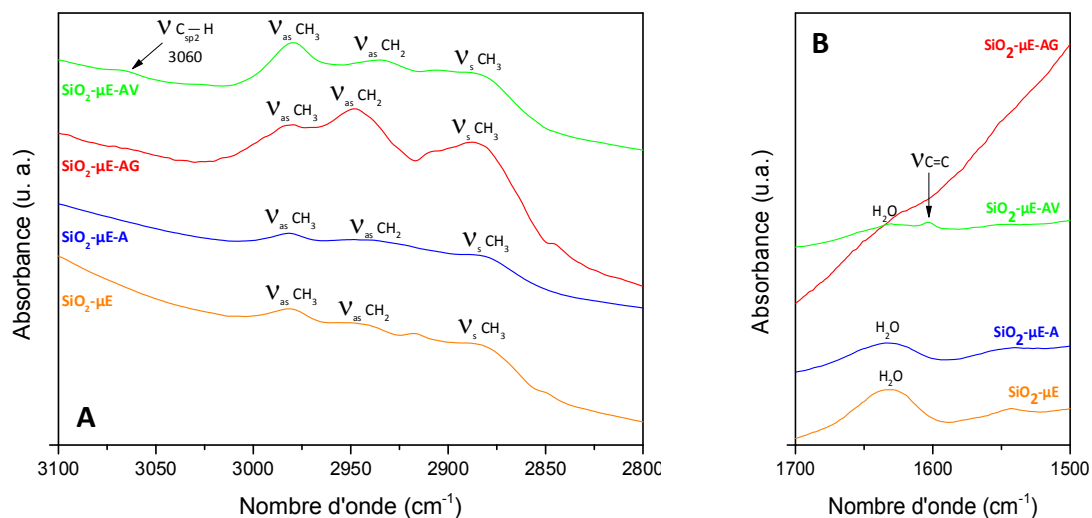


Figure IV.17 : Spectres FTIR des poudres SiO₂-μE activées et fonctionnalisées avec VTES ou GPTMS entre (A) 3100 et 2800 cm⁻¹ et (B) entre 1700 et 1500 cm⁻¹.

Les résonances caractéristiques de la silice vers 1095 ($\nu_{\text{Si-O-Si}}^{\text{as}}$), 800 ($\nu_{\text{Si-O-Si}}^{\text{s}}$) et 470 cm⁻¹ ($\delta_{\text{O-Si-O}}$) ont été observées sur tous les spectres (Annexe IV-1).⁴ Les résonances des silanols ont également été observées vers 3600 (ν_{SiOH}) et 950 cm⁻¹ (δ_{SiOH}), ainsi que celles de l'eau entre 3200 et 3500 cm⁻¹ et à 1650 cm⁻¹. Les résonances détectées à 2980 ($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$), 2945 ($\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$) et 2885 cm⁻¹ ($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$) correspondant respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de CH₃, asymétrique de CH₂ et symétrique de CH₃ ont été attribuées à la présence de DEGDEE et de tensio-actif dans les poudres.⁹ Les mêmes résonances ont été retrouvées dans les poudres activées. Les silices fonctionnalisées avec VTES présentent deux résonances supplémentaires, une de faible intensité attribuée au C_{sp2}H vers 3060 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Csp2-H}}$) et celle de C=C à 1603 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=C}}$). Ces deux résonances suggèrent la fonctionnalisation effective de la silice par le VTES. Très peu de publications sur la fonctionnalisation de silice avec VTES reportent ces modes de vibrations caractéristiques de la double liaison C=C. Les résonances attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de CH₃ et à la vibration d'élongation asymétrique de CH₂ ont été observées sur les spectres des silices fonctionnalisées par VTES ou GPTMS du fait de la présence de tensio-actif et DEGDEE à la surface. Dans le cas des silices fonctionnalisées avec GPTMS, la résonance due à la vibration d'élongation asymétrique de CH₂ est plus intense que les deux autres, car cette résonance est causée à la fois par le tensio-actif et le DEGDEE mais également par les groupements CH₂ présents dans le GPTMS greffé, prouvant ainsi la fonctionnalisation de la poudre par le GPTMS. Les fonctionnalisations des nanoparticules de silice commerciales Aerosil avec VTES et GPTMS confirment les résultats, car les résonances entre 2850 et 3000 cm⁻¹ ($\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$, $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$, $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$), ainsi que celles à 3060 ($\nu_{\text{Csp2-H}}$) et 1603 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=C}}$) dans le cas de la fonctionnalisation par VTES, sont détectées seulement sur les spectres des nanoparticules fonctionnalisées.

Les sites de type Q⁴ et Q³ correspondant aux espèces les plus condensées de la silice sont observés sur les spectres RMN solide MAS ²⁹Si des nanoparticules SiO₂-μE-A, SiO₂-μE-AV

et $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AG}$ respectivement à -109 et -100 ppm pour $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-A}$ et à -108 et -100 ppm pour $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AV}$ et $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AG}$ (Figure IV.18 (A) à (C)). Ces valeurs de déplacement chimique sont en accord avec celles rapportées par Al Othman *et coll.* pour des nanoparticules de silice activées et fonctionnalisées avec GPTMS.¹⁴

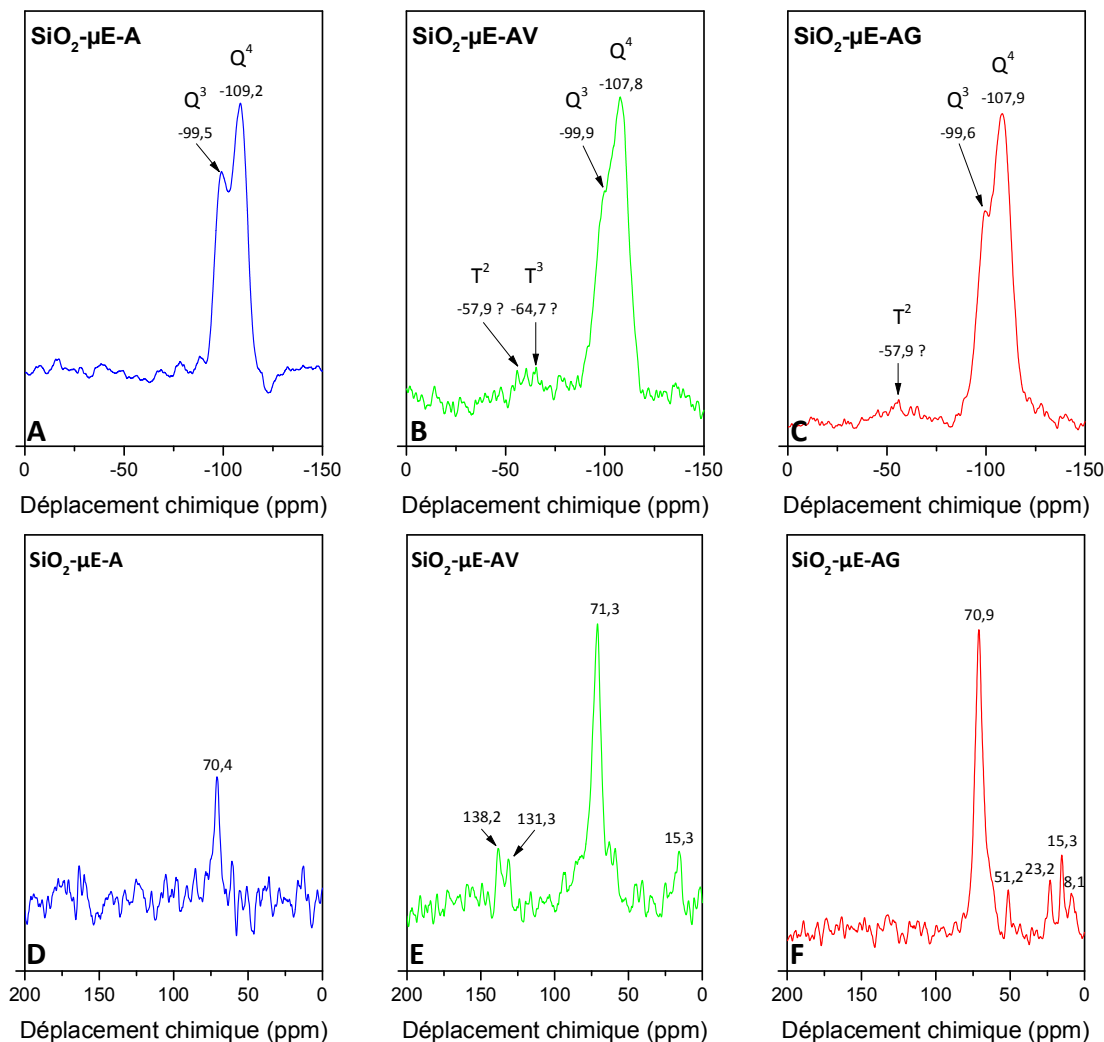


Figure IV.18 : Spectres RMN solide MAS, (A, B, C) ^{29}Si et (D, E, F) ^{13}C de la silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ (A, D) activée, (B, E) fonctionnalisée avec VTES et (C, F) fonctionnalisée avec GPTMS.

En revanche, les sites issus du VTES ou du GPTMS sont difficilement détectables sur les spectres. La poudre $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AV}$ présente deux résonances à -65 et -58 ppm pouvant être attribuées aux sites de type T^3 et T^2 respectivement (Figure IV.18 (B)).¹⁴ Un très léger pic est observé à -56 ppm pour la poudre $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AG}$ pouvant correspondre au site de type T^2 du GPTMS (Figure IV.18 (C)). Néanmoins, ces résonances sont trop faibles pour conclure de manière définitive que la silice a été fonctionnalisée. En résumé, la RMN du solide MAS ^{29}Si ne permet pas de conclure de façon définitive à la fonctionnalisation de surface des particules de silice, seules les résonances de la silice étant clairement identifiables.

Les poudres ont également été analysées par RMN solide MAS ^{13}C (Figure IV.18 (D) à (F)). La silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-A}$ ne présente pas de résonance intense, du fait de l'absence de

matière organique. Néanmoins, le pic détecté à 70 ppm pourrait être attribué à la résonance du carbone de type $-\text{CH}_2-\text{O}$ du DEGDEE (Figure IV.18 (D)). La silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AV}$ présente des résonances à 15, 71, 131 et 140 ppm, caractéristiques des groupements CH_3- et $-\text{CH}_2-\text{O}$ du DEGDEE et des carbones vinyliques $=\text{CH}_2$ et $\text{Si}-\text{CH}=\text{}$ (Figure IV.18 (E)). Ces deux derniers carbones ont été détectés par Lee *et coll.* à 131 et 137 ppm respectivement.¹⁵ La présence de ces deux résonances suggère la fonctionnalisation de la silice par le VTES, les carbones du tensio-actif résiduel n'ayant pas été détectés dans le spectre RMN ^{13}C MAS de $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ (Figure IV.14 (B)). Pour la silice fonctionnalisée avec le GPTMS, des résonances à 8, 15, 23, 51 et 71 ppm sont observées, correspondant respectivement aux résonances des carbones de $\text{Si}-\text{C}-$, de CH_3- , de $-\text{CH}_2-$, du carbone de l'époxyde, et de $-\text{CH}_2-\text{O}$ du GPTMS (Figure IV.18 (F)).¹² Bien que, les résonances à 15, 23 et 71 ppm puissent être liées à la présence de DEGDEE et de tensio-actif résiduel, la détection de résonances supplémentaires à 8 et à 51 ppm indique la fonctionnalisation de la silice par le GPTMS.

IV.1.2.c. Formation de films PVA/silice « microémulsion inverse »

Les nanoparticules de silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ ont ensuite été introduites dans du PVA, de manière à former des films et des membranes les plus homogènes et transparents possibles. Ainsi, la méthode de synthèse, le pH, la vitesse du dépôt par enduction centrifuge, la quantité de silice, les paramètres du sonificateur (durée, amplitude, puissance) et la masse molaire du PVA utilisé constituent les différents paramètres qui ont été variés pour obtenir des films homogènes et transparents.

- **Influence de la méthode de synthèse**

La première synthèse **EXP IV-5** a consisté à disperser les nanoparticules de silice dans de l'eau à l'aide d'un sonificateur de 130 W (amplitude 50%) pendant 75 min. Le PVA solide ($M_w = 31\,000 - 50\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) a été ajouté à la solution de silice dans une proportion massique PVA : silice de 100 : 10. La solution obtenue a été agitée à 90°C pendant 15 min. Après retour à la température ambiante, les films ont été fabriqués par enduction centrifuge.

La seconde synthèse **EXP IV-6** a consisté à disperser la silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ dans l'eau à l'aide d'un sonificateur de 130 W (amplitude 50%) pendant 30 min. En parallèle, le PVA a été dissous dans l'eau (10% en masse) à 90°C pendant 30 min. Le rapport massique PVA : silice a été fixé à 100 : 10. Les deux solutions ont ensuite été mélangées et agitées vigoureusement pendant 30 s avant de former les films.

Les films EXP IV-5 et EXP IV-6 ont été formés par enduction centrifuge sur des substrats en verre à une vitesse de $10\,000 \text{ tr.min}^{-1}$, puis ils ont été traités thermiquement à 100°C pendant 10h.

D'après les images MEB (BR), les films obtenus sont inhomogènes avec un film PVA à l'arrière plan, sur lequel des agrégats de silice sont déposés (Figure IV.19). Dans le film EXP

IV-5, les agrégats sont beaucoup plus importants que dans le film EXP IV-6. Nous avons donc retenu la seconde voie de synthèse (EXP IV-6) pour la suite des études.

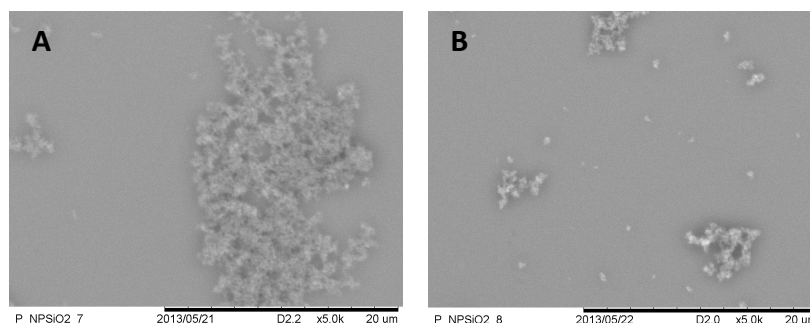


Figure IV.19 : Images MEB (BR) (A) du film PVA/SiO₂-μE EXP IV-5 et (B) du film EXP IV-6.

• Influence du pH

En reprenant les conditions EXP IV-6, le pH de l'eau permettant la redispersion des particules de silice a été modifié par ajout de NH₄OH ou HCl, ce qui a conduit aux films EXP IV-7 à EXP IV-12 (Tableau IV.1). Le pH initial correspond au pH de l'eau utilisée pour disperser la silice (sans y avoir encore introduit la silice), tandis que le pH final est celui mesuré pour la solution de silice et de PVA dans l'eau.

Tableau IV.1 : pH initiaux et pH finaux des solutions pour obtenir les films EXP IV-7 à EXP IV-12.

Films	pH initial	pH final
EXP IV-7	7	7
EXP IV-8	9	7
EXP IV-9	10	8
EXP IV-10	11	9
EXP IV-11	13	11
EXP IV-12	1	1

Les morphologies de surface et les propriétés optiques des différents films ont été déterminées par MEB et spectroscopie d'absorption UV-visible. Lorsque le pH initial passe de 7 à 11 (EXP IV-7 à EXP IV-10), la taille des agrégats diminue au fur et à mesure de l'augmentation du pH, puis réaugmente lorsque le pH initial est de 13 (EXP IV-11) (Figure IV.20). Par ailleurs, la silice est très agrégée lorsque la dispersion est réalisée en milieu très acide (EXP IV-12).

Les films les plus homogènes sont donc les films EXP IV-9 et EXP IV-10. Ces deux films présentant peu d'agrégats, ils sont transparents dans le visible (Figure IV.21). La solution EXP IV-10 étant plus stable dans le temps (peu ou pas de sédimentation) comparée à la solution EXP IV-9, ce sont les conditions pH initial = 11 et pH final = 9 qui ont été choisies pour la suite des expériences.

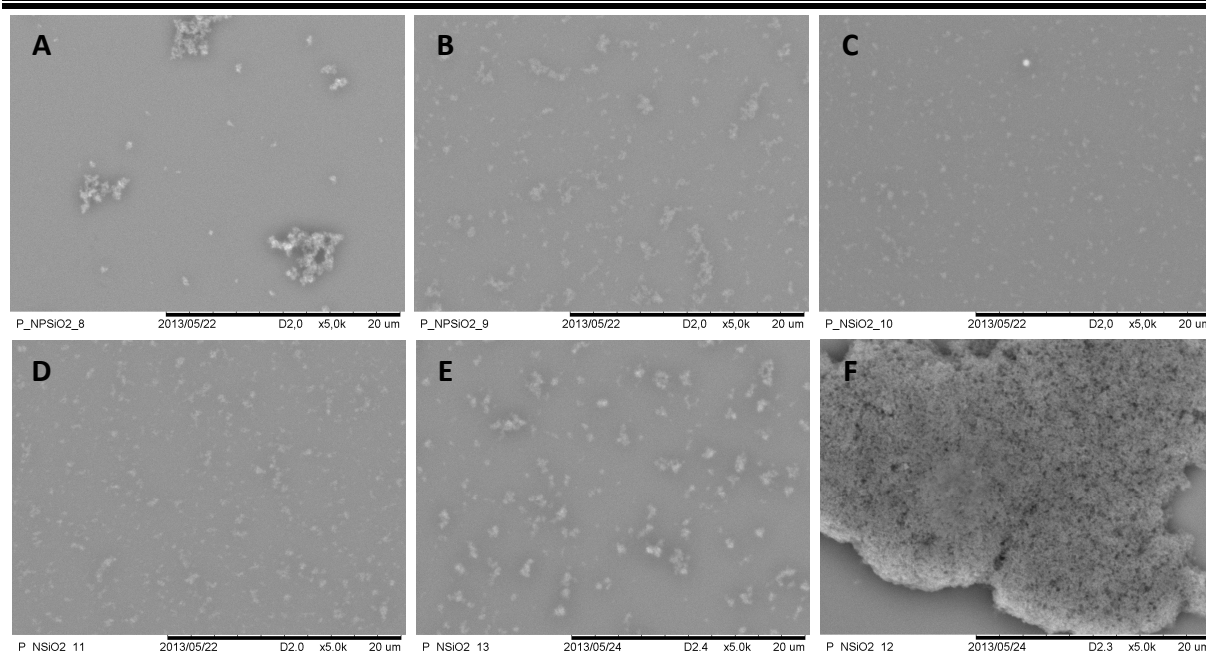


Figure IV.20 : Images MEB (BR) des films PVA/SiO₂-μE, (A) EXP IV-7, (B) EXP IV-8, (C) EXP IV-9, (D) EXP IV-10, (E) EXP IV-11 et (F) EXP IV-12.

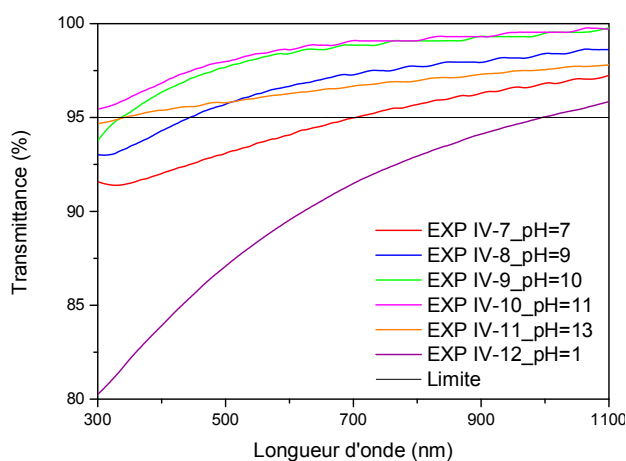


Figure IV.21 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/SiO₂-μE EXP IV-7 à EXP IV-12.

- **Influence de la vitesse du dépôt par enduction centrifuge**

La vitesse a été variée de 1 000 à 10 000 tr.min⁻¹. Plus la vitesse est élevée, plus le film est mince et donc plus il est transparent. Néanmoins, une vitesse de 1 000 tr.min⁻¹ a été choisie afin de former des films **EXP IV-13** d'épaisseur non négligeable selon la méthode EXP IV-10. Les images MEB de la surface et de la tranche d'un film PVA/SiO₂-μE formé à cette vitesse sont représentées Figure IV.22. De gros agrégats de silice sont observés dans ce film d'épaisseur comprise entre 450 et 600 nm et sont responsables d'une transmittance faible à 400 nm (87,2%).

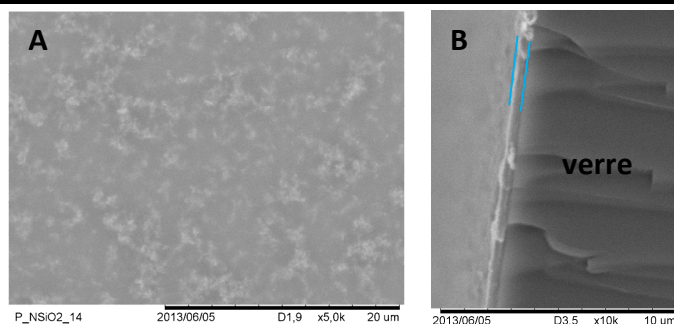


Figure IV.22 : Images MEB (BR) d'un film PVA/SiO₂-μE EXP IV-13 formé à partir d'un dépôt par enduction centrifuge à 1000 tr.min⁻¹ observé (A) en surface et (B) sur la tranche.

- **Influence de la quantité de silice introduite**

La quantité de silice SiO₂-μE a été diminuée afin d'essayer d'améliorer la dispersion avec le sonificateur et d'obtenir des films plus transparents. Ainsi, la synthèse **EXP IV-14** a été réalisée dans les conditions de EXP IV-13, avec une quantité de silice divisée par deux, soit un rapport massique PVA : SiO₂-μE de 100 : 5. La quantité de silice ainsi introduite est suffisante pour l'application visée pour nos membranes.^{16,17,18,19}

Les images MEB des films EXP IV-14 en Figure IV.23 peuvent être comparées à celles de EXP IV-13 en Figure IV.22.

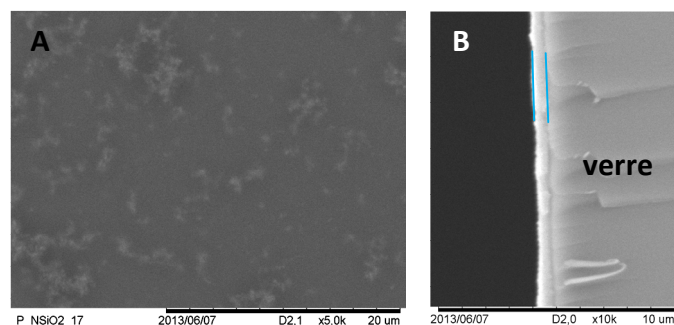


Figure IV.23 : Images MEB (BR) d'un film PVA/SiO₂-μE EXP IV-14 élaboré à partir d'une solution contenant une proportion massique PVA : SiO₂-μE de 100 : 5, observé (A) en surface et (B) sur la tranche.

Les films EXP IV-14 d'épaisseur comprise entre 500 et 600 nm présentent également des agrégats de silice mais en moins grande quantité. Les épaisseurs des films EXP IV-13 et EXP IV-14 étant similaires, les transmittances optiques peuvent être comparées (Figure IV.24 et Tableau IV.2). Comme attendu, les films contenant moins de silice sont plus transparents. Par conséquent, ces conditions opératoires permettent d'obtenir des films transparents, de 500 - 600 nm d'épaisseur, contenant des nanoparticules de silice dispersées dans une matrice de PVA. En outre, le fait que ces films diffusent moins que les films EXP IV-13, prouve que ce sont bien les agrégats de silice qui étaient responsables de la diffusion de la lumière. La proportion massique PVA : silice a donc été fixée à 100 : 5 dans la suite de nos travaux.

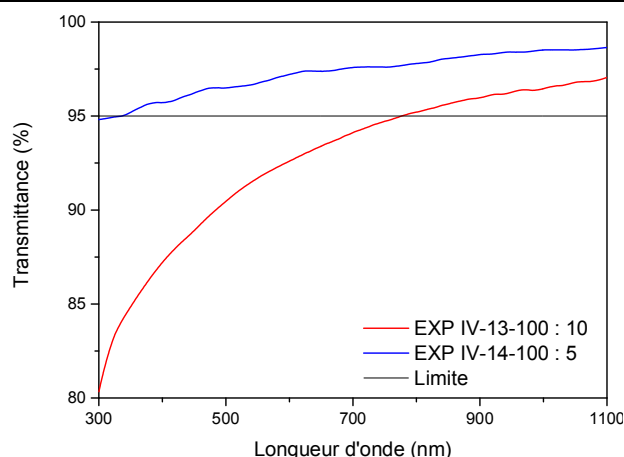


Figure IV.24 : Spectroscopie d'absorption UV-visible des films PVA/SiO₂-μE EXP IV-13 et EXP IV-14 élaborés à partir d'une solution contenant une proportion massique PVA : SiO₂-μE de 100 : 10 et de 100 : 5 respectivement.

Tableau IV.2 : Propriétés optiques et épaisseurs des films PVA/SiO₂-μE EXP IV-13 et EXP IV-14 élaborés à partir d'une solution contenant une proportion massique PVA : SiO₂-μE de 100 : 10 et de 100 : 5 respectivement.

Film	Transmittance à 400 nm	Gamme transparence	Epaisseur
EXP IV-13	87,2 %	775 - 1100 nm	450 - 600 nm
EXP IV-14	95,7 %	340 - 1100 nm	500 - 600 nm

- Influence de la masse molaire du PVA**

Trois types de PVA de masse molaire différente ont été testés pour déterminer l'influence de la masse molaire du PVA sur les propriétés optiques des films préparés. Les synthèses **EXP IV-15**, **EXP IV-16** et **EXP IV-17** reprennent les conditions expérimentales mettant en jeu un sonificateur de 130 W avec un pourcentage du maximum d'amplitude de 20% pendant 30 min et un rapport massique PVA : SiO₂ de 100 : 5 et un pH initial de 11. Les films EXP IV-15, EXP IV-16 et EXP IV-17 ont été formés à partir de PVA dont la masse molaire est 13 000 - 23 000 g.mol⁻¹ (hydrolysé à 98%), 31 000 - 50 000 g.mol⁻¹ (hydrolysé à 98-99%), et 146 000 - 186 000 g.mol⁻¹ (hydrolysé à 99+%) respectivement.

Les agrégats de silice observés dans les trois films sont de la même taille, ce qui indique que la masse molaire du PVA influe peu sur la taille des agrégats (Figure IV.25 (A, B et C)). En revanche, la masse molaire du PVA influence de manière significative l'épaisseur des films avec des valeurs de 250 - 450 nm (EXP IV-15), 400 - 450 nm (EXP IV-16) et supérieure à un micromètre (EXP IV-17), respectivement pour des masses molaires de 13 000 - 23 000, 31 000 - 50 000 et 146 000 - 186 000 g.mol⁻¹ (Figure IV.25 (D, E et F)). Ces variations conduisent à des différences de transparence optique importantes (Figure IV.26 et Tableau IV.3).

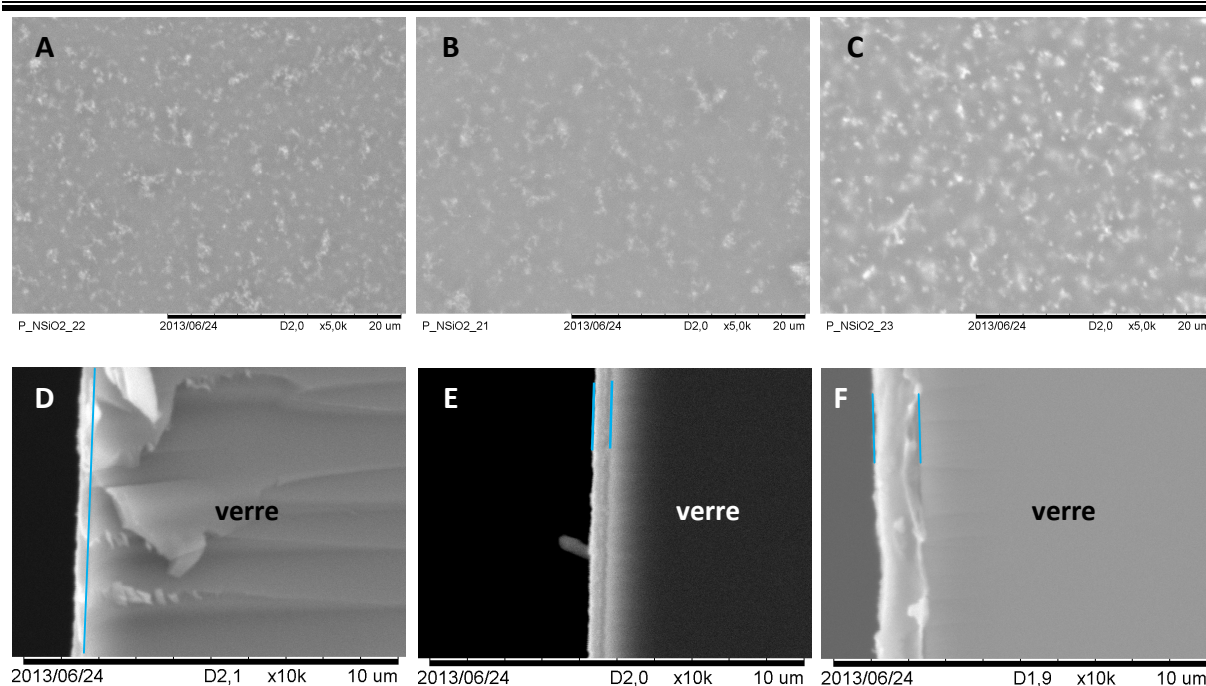


Figure IV.25 : Images MEB (BR) de la surface et sur la tranche des films PVA/SiO₂-μE (A, D) EXP IV-15 (PVA de 13-23 000 g.mol⁻¹), (B, E) EXP IV-16 (PVA de 31-50 000 g.mol⁻¹) et (C, F) EXP IV-17 (PVA de 146-186 000 g.mol⁻¹).

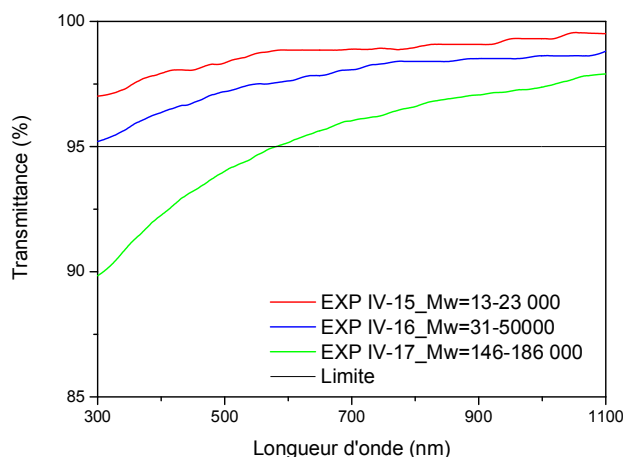


Figure IV.26 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/SiO₂-μE EXP IV-15 ($M_w(\text{PVA}) = 13 - 23\,000\text{ g.mol}^{-1}$), EXP IV-16 ($M_w(\text{PVA}) = 31 - 50\,000\text{ g.mol}^{-1}$) et EXP IV-17 ($M_w(\text{PVA}) = 146 - 186\,000\text{ g.mol}^{-1}$).

Tableau IV.3 : Propriétés optiques et épaisseurs des films PVA/SiO₂-μE EXP IV-15 ($M_w(\text{PVA}) = 13 - 23\,000\text{ g.mol}^{-1}$), EXP IV-16 ($M_w(\text{PVA}) = 31 - 50\,000\text{ g.mol}^{-1}$) et EXP IV-17 ($M_w(\text{PVA}) = 146 - 186\,000\text{ g.mol}^{-1}$).

Film	Transmittance à 400 nm	Gamme transparence	Epaisseur
EXP IV-15	97,9 %	300 - 1100 nm	250 - 450 nm
EXP IV-16	96,4 %	300 - 1100 nm	400 - 450 nm
EXP IV-17	92,3 %	575 - 1100 nm	> 1000 nm

Ainsi, seuls les films EXP IV-15 et EXP IV-16 sont transparents dans le visible, les films EXP IV-17 ayant une transmittance inférieure à 95% pour des longueurs d'onde inférieures à

575 nm. Par ailleurs, une excellente corrélation existe entre épaisseur des films et transparence optique, les films les moins épais étant les plus transparents.

- **Influence des paramètres du sonificateur**

Jusqu'à présent les nanoparticules de silice ont été dispersées à l'aide d'un sonificateur de 130 W avec un pourcentage du maximum d'amplitude des vibrations à la pointe de la sonde de 50 ou 20% et une durée de sonication de 30 min. Malgré des pourcentages du maximum d'amplitude plus élevés ou plus faibles ou des durées moins importantes, les tailles des agrégats de silice sont plus faibles dans le cas d'un pourcentage de maximum d'amplitude de 50% et d'une durée de 30 min. En revanche, en utilisant un sonificateur de 250 W plus adapté pour des volumes de solution supérieurs à 10 mL et en conservant un pourcentage du maximum d'amplitude de 50%, des films **EXP IV-18** contenant des agrégats de plus petites tailles ont été obtenus (Figure IV.27 (A)).

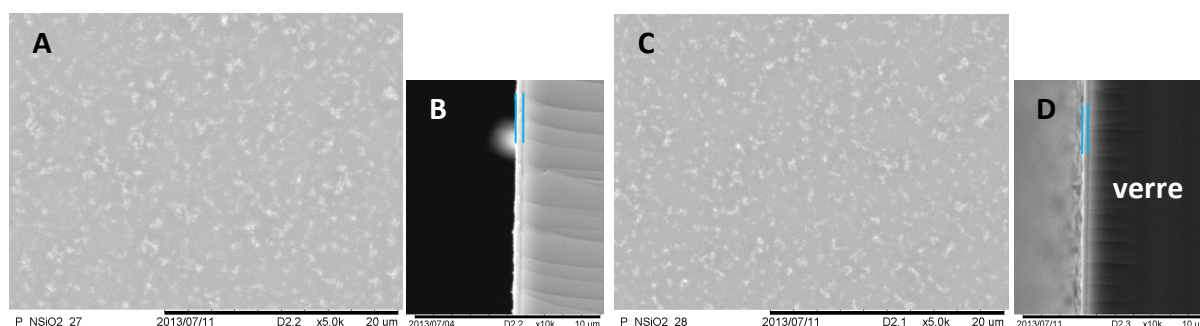


Figure IV.27 : Images MEB de la surface et sur la tranche (A, B) du film EXP IV-18 où la dispersion de la silice par sonication est de 30 min et (C, D) du film EXP IV-19 où la dispersion de la silice par sonication est de 60 min.

Les films **EXP IV-19** ont également été obtenus en utilisant le sonificateur de 250 W, mais la durée a été augmentée à 60 min. Ces films présentent également des agrégats de plus petite taille comparés à ceux des films EXP IV-14, mais aucune différence à ce grossissement n'est observée entre les films EXP IV-18 et EXP IV-19 (Figure IV.27 (C)). La durée de sonication influence donc peu la morphologie. Les films EXP IV-18 et EXP IV-19 ont des épaisseurs comprises entre 300 et 400 nm (Figure IV.27 (B et D)), ce qui est plus faible que celle des films EXP IV-14 qui est comprise entre 500 et 600 nm. Ces épaisseurs plus faibles sont probablement liées aux agrégats de plus petites tailles.

Les films EXP IV-18 et EXP IV-19 ayant les mêmes épaisseurs, leur transmittance ont été comparées (Figure IV.28 et Tableau IV.4). Tous les films sont transparents dans le visible. Les films EXP IV-18 ont une transmittance très légèrement plus élevée que celle des films EXP IV-19, elle-même plus élevée que celle des films plus épais EXP IV-14. En résumé, une sonication de 30 min à l'aide d'un sonificateur de 250 W constitue le meilleur compromis pour obtenir des films transparents et homogènes.

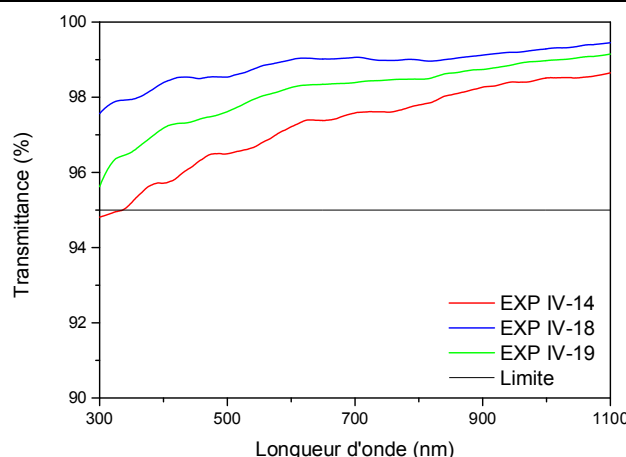


Figure IV.28 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/SiO₂-μE EXP IV-14 (130 W, 30 min), EXP IV-18 (250 W, 30 min) et EXP IV-19 (250 W, 60 min).

Tableau IV.4 : Propriétés optiques et épaisseurs des films PVA/SiO₂-μE EXP IV-14 (130 W, 30 min), EXP IV-18 (250 W, 30 min) et EXP IV-19 (250 W, 60 min).

Film	Transmittance à 400 nm	Gamme transparence	Epaisseur
EXP IV-14	95,7 %	340 - 1100 nm	500 - 600 nm
EXP IV-18	98,4 %	300 - 1100 nm	300 - 400 nm
EXP IV-19	97,2 %	300 - 1100 nm	300 - 400 nm

- **Préparation optimisée des films PVA/SiO₂-μE**

Finalement, la formulation suivante a été retenue pour la formation de films PVA/SiO₂-μE homogènes et transparents dans le visible.

Les nanoparticules de silice (0,3 g) sont tout d'abord dispersées dans 60 mL d'eau à pH = 11 à l'aide d'un sonificateur de 250 W (pourcentage maximum d'amplitude de 50%) pendant 30 min. En parallèle, une solution aqueuse de PVA (6 g de PVA solide dans 54 mL d'eau, soit 10% en masse) est préparée à 90°C pendant 30 min. Ces deux solutions sont mélangées puis agitées vigoureusement pendant 30 s avant d'élaborer les films par enduction centrifuge à 1 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s, les films obtenus ayant été ensuite traités thermiquement à 100°C pendant 10h. Les proportions massiques PVA : SiO₂-μE et PVA : H₂O dans le mélange final ont été fixées respectivement à 100 : 5 et 5 : 95.

IV.1.2.d. Formation de films PVA/silice « microémulsion inverse »/résine terpénique

Les conditions de préparation des films PVA/SiO₂-μE étant optimisées, la résine dermulsène RE 802 a été incorporée au mélange afin de former les films PVA/SiO₂-μE/résine terpénique. De manière à obtenir des films les plus homogènes et transparents possibles, la méthode d'introduction de la résine ainsi que sa dispersion ont été étudiées.

- **Influence de l'ordre d'introduction de la résine**

Cinq modes d'introduction de la résine ont été testés, les proportions massiques finales PVA : H₂O et PVA : SiO₂-μE : résine dermulsène RE 802 ayant été fixées à 5 : 95 et 100 : 5 : 40. Les films ont été formés par la technique d'enduction centrifuge à 1 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s, puis traités thermiquement à 100°C pendant 10h. Ainsi, en reprenant la méthode retenue pour la préparation des films PVA/silice, la résine a soit été ajoutée à la solution de PVA (**EXP IV-20**), ou à la dispersion de silice (**EXP IV-21** et **EXP IV-23**), ou à la solution de PVA/silice (**EXP IV-22** et **EXP IV-24**). Les modes opératoires détaillés de ces expériences sont décrits en Annexe IV-2. La principale différence entre ces synthèses réside dans l'étape de sonication de la résine, qui a été réalisée soit à l'aide d'un sonificateur (EXP IV-21, EXP IV-22 et EXP IV-23), soit avec un bain à ultrasons (EXP IV-20 et EXP IV-24).

Les films EXP IV-20 à EXP IV-23 sont inhomogènes et présentent des défauts (trous sombres) de diamètre assez important (Figure IV.29 (A) à (D)). Le film EXP IV-24 est le plus homogène des cinq films (Figure IV.29 (E)), car au grandissement utilisé, aucun défaut n'a été observé. De plus, d'après les images MEB (BR), la surface des films EXP IV-24 (Figure IV.29 (E)), ressemble à celle des films PVA/SiO₂-μE EXP IV-18 (Figure IV.27), ce qui indique que la résine est bien dispersée dans le composite. Ces films ont une épaisseur constante de 450 nm (Figure IV.29 (F)). Les conditions EXP IV-24 sont donc les meilleures pour obtenir des films homogènes. Elles ont consisté à placer la résine dans un bain à ultrasons pendant 30 min, puis de l'ajouter à la solution de PVA/SiO₂-μE. Après 30 s d'agitation magnétique à température ambiante, les films ont été formés par enduction centrifuge.

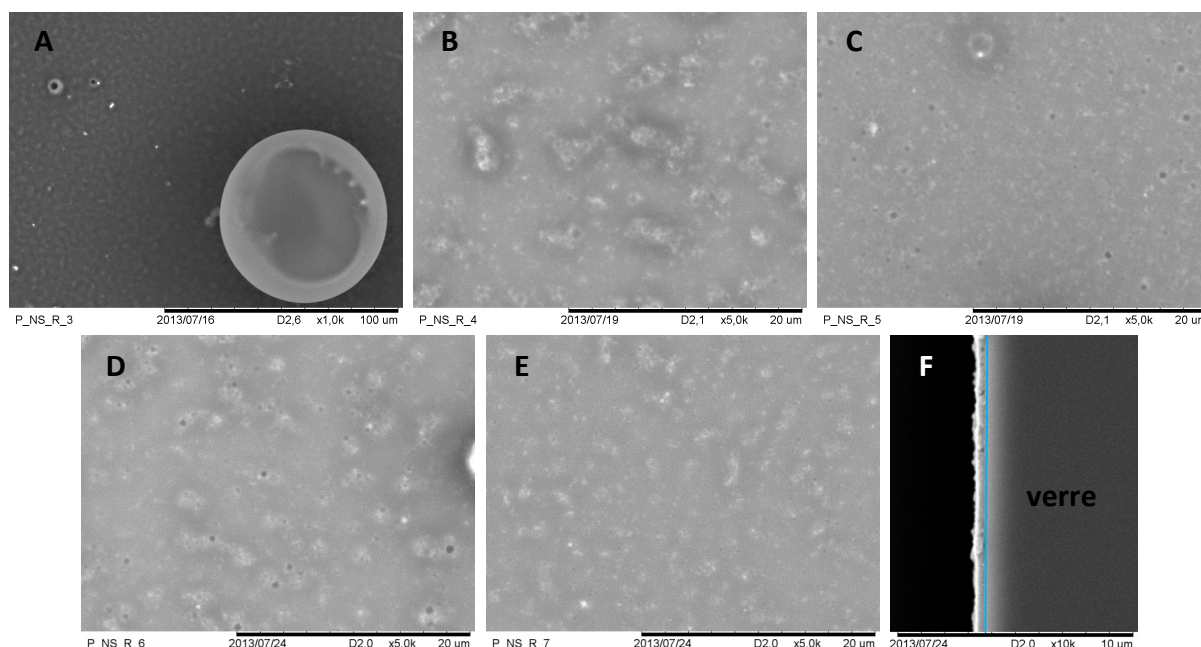


Figure IV.29 : Images MEB (BR) de la surface des films PVA/SiO₂-μE/résine dermulsène RE 802 (A) EXP IV-20, (B) EXP IV-21, (C) EXP IV-22, (D) EXP IV-23 et (E) EXP IV-24. (F) Image MEB (BR) sur la tranche du film EXP IV-24.

- **Influence de la dispersion de la résine par ultrasons**

Reprenant les conditions utilisées pour obtenir les films EXP IV-24, la méthode de sonication a été variée. Pour les films **EXP IV-25**, la résine a été placée dans un bain à ultrasons pendant 60 min donc plus longtemps que la synthèse EXP IV-24 (30 min). Quant aux films **EXP IV-26**, la résine a été dispersée par un sonificateur de 130 W pendant 30 min. Enfin pour la synthèse **EXP IV-27** la résine n'a pas été soniquée.

Les conditions EXP IV-26 ont conduit à une démixtion de la résine lors de l'essai de dispersion à l'aide d'un sonificateur, tandis que l'absence de traitement aux ultrasons (EXP IV-27) n'a pas permis une homogénéisation du mélange, de nombreux agrégats volumineux étant présents dans le film (Figure IV.30 (B)). En revanche, une augmentation de la durée de sonication (EXP IV-25) a permis d'obtenir de plus petits agrégats par rapport à EXP IV-24 (Figure IV.30 (A)), les films formés étant d'épaisseur comprise entre 325 et 425 nm (Figure IV.30 (C)).

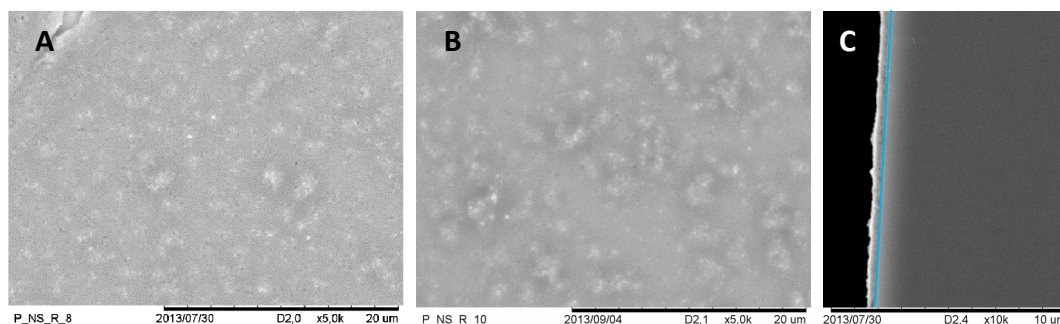


Figure IV.30 : Images MEB (BR) de la surface des films PVA/SiO₂-μE/résine dermulsène RE 802 (A) EXP IV-25, (B) EXP IV-27. (C) Image MEB (BR) sur la tranche du film EXP IV-25.

Enfin, l'augmentation de la durée de sonication dans le bain à ultrasons permet d'améliorer la transparence des films correspondants (Figure IV.31 et Tableau IV.5). Par conséquent, les conditions EXP IV-25 sont celles qui permettent de former les films hybrides PVA/SiO₂-μE/résine les plus homogènes et les plus transparents.

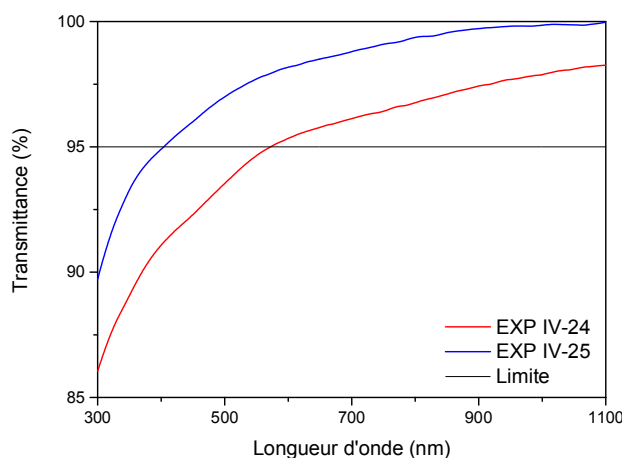


Figure IV.31 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/SiO₂-μE/résine dermulsène RE 802 EXP IV-24 (30 min de sonication) et EXP IV-25 (60 min de sonication).

Tableau IV.5 : Propriétés optiques et épaisseurs des films PVA/SiO₂-μE/résine dermulsène RE 802 EXP IV-24 (30 min de sonication) et EXP IV-25 (60 min de sonication).

Film	Transmittance à 400 nm	Gamme transparence	Epaisseur
EXP IV-24	91,1 %	570 - 1100 nm	450 nm
EXP IV-25	94,9 %	405 - 1100 nm	325 - 425 nm

• **Préparation optimisée des films PVA/SiO₂-μE/résine dermulsène RE 802**

Tout d'abord, une solution PVA/SiO₂-μE a été préparée comme indiqué en § IV.1.2.c (p. 165). En parallèle, la résine dermulsène RE 802 (2,4 g) a été placée dans un bain à ultrasons pendant 60 min. Puis, la résine a été ajoutée à la solution PVA/SiO₂-μE, le mélange ainsi obtenu a été mélangé magnétiquement pendant 30 s avant d'être déposé sur des substrats en verre par la technique d'enduction centrifuge à 1 000 tr.min⁻¹ pendant 30 s. Les films ont ensuite été traités thermiquement à 100°C pendant 10h.

IV.1.2.e. Formation de films PVA/silice fonctionnalisée

La fonctionnalisation des nanoparticules de silice avec du GPTMS a été réalisée afin de favoriser l'ancrage de la silice au PVA. Ces nanoparticules fonctionnalisées ont donc été incorporées dans une solution de PVA. En se basant sur les travaux de Guo et coll. dans lesquels de l'acide chlorhydrique a été utilisé pour ouvrir l'époxyde du GTPMS et ainsi permettre de lier le PVA au GPTMS et donc à la silice, des solutions PVA/SiO₂-μE-AG de pH=1 ont été préparées.²⁰ Cependant, la silice ayant tendance à s'agréger à pH acide, de gros agrégats de silice ont été observés dans les films. Par conséquent, la méthode pour élaborer les films PVA/SiO₂-μE (§ IV.1.2.c, p. 165) a été reprise pour obtenir les films PVA/SiO₂-μE-AG. La morphologie de surface et l'épaisseur des films ont été déterminées par MEB (Figure IV.32).

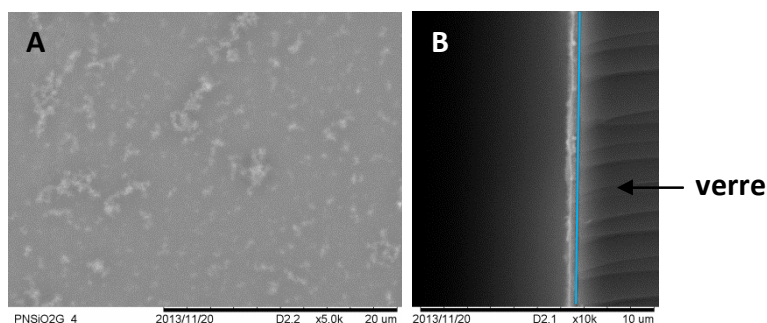


Figure IV.32 : Images MEB (BR) (A) en surface et (B) sur la tranche des films PVA/SiO₂-μE-AG.

Ces films d'épaisseur comprise entre 300 et 500 nm contiennent de gros agrégats à leur surface, bien qu'ils soient transparents entre 370 et 1100 nm, avec une transmittance de 95,6% à 400 nm (Figure IV.33). Cette méthode de préparation ne permettant donc pas de former des films homogènes, cette approche n'a pas été poursuivie.

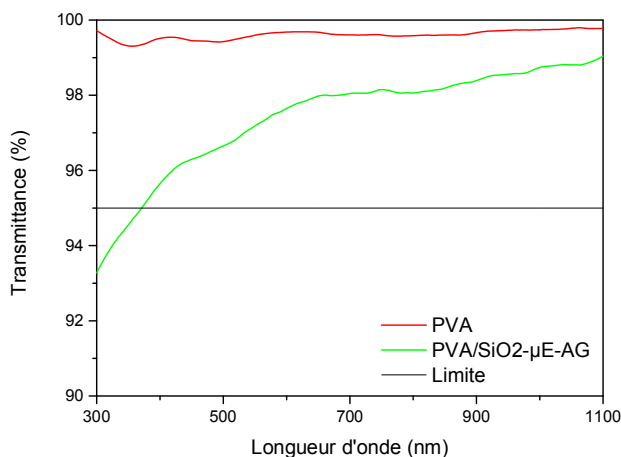


Figure IV.33 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA et PVA/SiO₂-μE-AG.

IV.2. Préparation de films et de membranes PVA/silice/résine via la méthode optimisée

A partir des méthodes de préparation optimisées des films PVA/SiO₂-μE et PVA/SiO₂-μE/résine terpénique, des films et des membranes PVA/SiO₂-μE, PVA/SiO₂-μE/résine dermulsène RE 802 et PVA/SiO₂-μE/résine dermulsène DP 1227 nommés respectivement **PNS**, **PNSR** et **PNSD27** ont été préparés. Dans chaque cas, trois batchs ont été réalisés pour vérifier la reproductibilité de la méthode d'élaboration.

IV.2.1. Formation des films PVA/silice/résine terpénique

Tout d'abord, la formation de films a été mise en évidence par vue en tranche par MEB (Figure IV.34) et leur épaisseur a été déterminée par profilométrie (Tableau IV.6). Puis, l'épaisseur de ces films a été contrôlée après irradiation aux UVB ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h de manière à évaluer leur stabilité photochimique.

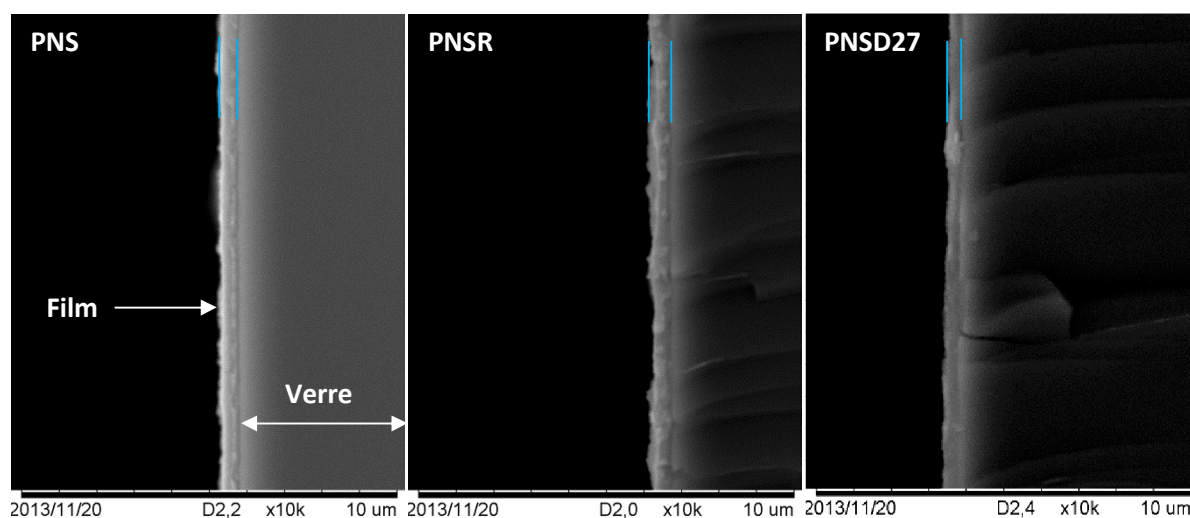


Figure IV.34 : Image MEB (BR) sur la tranche des films PNS, PNSR et PNSD27 déposés sur des substrats en verre par la technique d'enduction centrifuge à 1 000 tr.min⁻¹.

Tableau IV.6 : Epaisseurs minimales et maximales mesurées par MEB (BR) et épaisseurs moyennes calculées par profilométrie des films PVA, PNS, PNSR et PNSD27 exposés ou non aux UV (15 h à 312 nm). Moyennes calculées sur 3 batchs).

Films	MEB	PROFILOMETRIE	
	Non exposés aux UV	Non exposés aux UV	Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312$ nm)
PVA	350 – 450	380 ± 25	380 ± 30
PNS	300 – 500	420 ± 30	420 ± 30
PNSR	300 – 550	400 ± 45	400 ± 40
PNSD27	375 – 650	390 ± 35	385 ± 35

Les films PNS, PNSR et PNSD27 présentent des épaisseurs respectives de 420, 400 et 390 nm, proches de celle des films PVA, i. e. 380 nm. Ces résultats indiquent que les nanoparticules de silice sont assez bien dispersées pour ne pas former de gros agrégats dépassant des films. Les écarts-types relatifs des épaisseurs étant inférieurs à 15%, cette méthode de synthèse permet de former des films d'épaisseur constante de manière reproductible. Par ailleurs, les épaisseurs de ces films avant et après exposition aux UV sont identiques. Le rayonnement UV sous lequel ont été exposés les films ne détériore donc pas les films PVA/SiO₂- μ E et PVA/SiO₂- μ E/résine terpénique.

IV.2.2. Formation des membranes PVA/silice/résine terpénique

Des membranes PNS, PNSR et PNSD27 ont été élaborées à partir des méthodes optimisées pour obtenir les films PVA/SiO₂- μ E (§ IV.1.2.c, p. 165) ou PVA/SiO₂- μ E/résine terpénique (§ IV.1.2.d, p. 168), en ajoutant 7 mL des solutions PVA/SiO₂- μ E ou PVA/SiO₂- μ E/résine terpénique dans des boîtes de pétri (9,8 cm de diamètre). Le solvant des solutions a ensuite été évaporé à température ambiante pendant une nuit. Après décollément, les membranes ont été traitées thermiquement dans une étuve à 60°C pendant 24h. Sur les photographies présentées Figure IV.35, les inscriptions placées derrière les membranes étant lisibles, les membranes sont considérées suffisamment transparentes. Les membranes PNSR et PNSD27 sont toutefois un peu plus opaques que les membranes PNS.



Figure IV.35 : Photographies des membranes PNS (gauche), PNSR (centre) et PNSD27 (droite) réalisées dans des boîtes de pétri en verre.

Les épaisseurs de ces membranes, déterminées à l'aide d'un micromètre, ont été évaluées à 36, 42 et 42 μm pour PNS, PNSR et PNSD27 respectivement (Tableau IV.7). Les écarts-types relatifs sont faibles, ce qui indique que l'épaisseur des membranes est quasiment homogène.

Tableau IV.7 : Epaisseurs moyennes des membranes PVA, PNS, PNSR et PNSD27 mesurées à l'aide d'un micromètre. Moyennes calculées sur 3 batchs.

Membranes	Epaisseur (μm)	Ecart-type relatif
PVA	$35,4 \pm 8,1$	23%
PNS	$36,1 \pm 4,1$	12%
PNSR	$42,1 \pm 3,6$	9%
PNSD27	$42,0 \pm 3,6$	9%

IV.2.3. Morphologie des films et dispersion des nanoparticules de silice dans la matrice organique

Quel que soit le batch considéré, tous les films obtenus présentent des morphologies similaires d'après les images MEB (BR) (Figure IV.36).

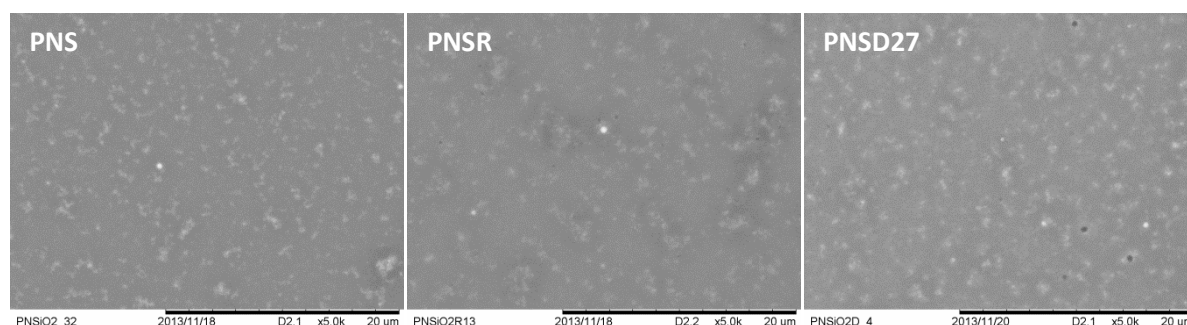


Figure IV.36 : Images MEB (BR) des films PNS, PNSR et PNSD27.

Comme cela a été observé ci-dessus (IV.1.2.c et IV.1.2.d), des agrégats de silice sont encore observables dans les trois types de films. Des défauts sont également détectés dans les films PNSR et PNSD27. Ces défauts ont été mis en évidence dans les images MEB à plus fort grandissement (Figure IV.37). Contrairement aux films PNS, des nanoparticules individuelles de silice sont clairement observables dans les films PNSR et PNSD27. Ces nanoparticules sont toutefois agrégées. Néanmoins, les analyses EDX avec leurs cartographies des éléments Si, C, et O montrent que l'élément silicium est bien détecté dans les trois films (Figure IV.38 et Annexe IV-3). Par ailleurs, ces cartographies confirment la bonne dispersion des particules de silice dans le PVA à l'échelle micrométrique, des cartographies du silicium similaires, réalisées sur des films PVA/silice (de proportion massique 95 : 5), ayant été décrites dans la bibliographie.^{19,21}

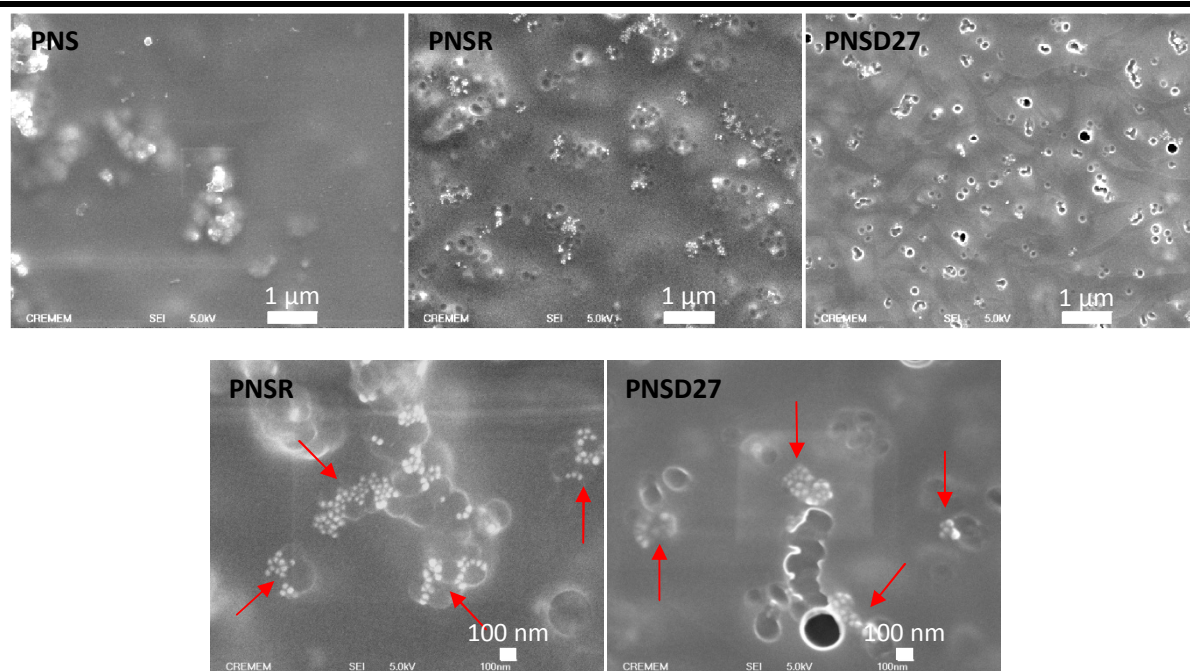


Figure IV.37 : Images MEB (HR) secondaires (SEI) des films multicouches PNS, PNSR et PNSD27. Les flèches indiquent où sont localisées les nanoparticules de SiO_2 agrégées.

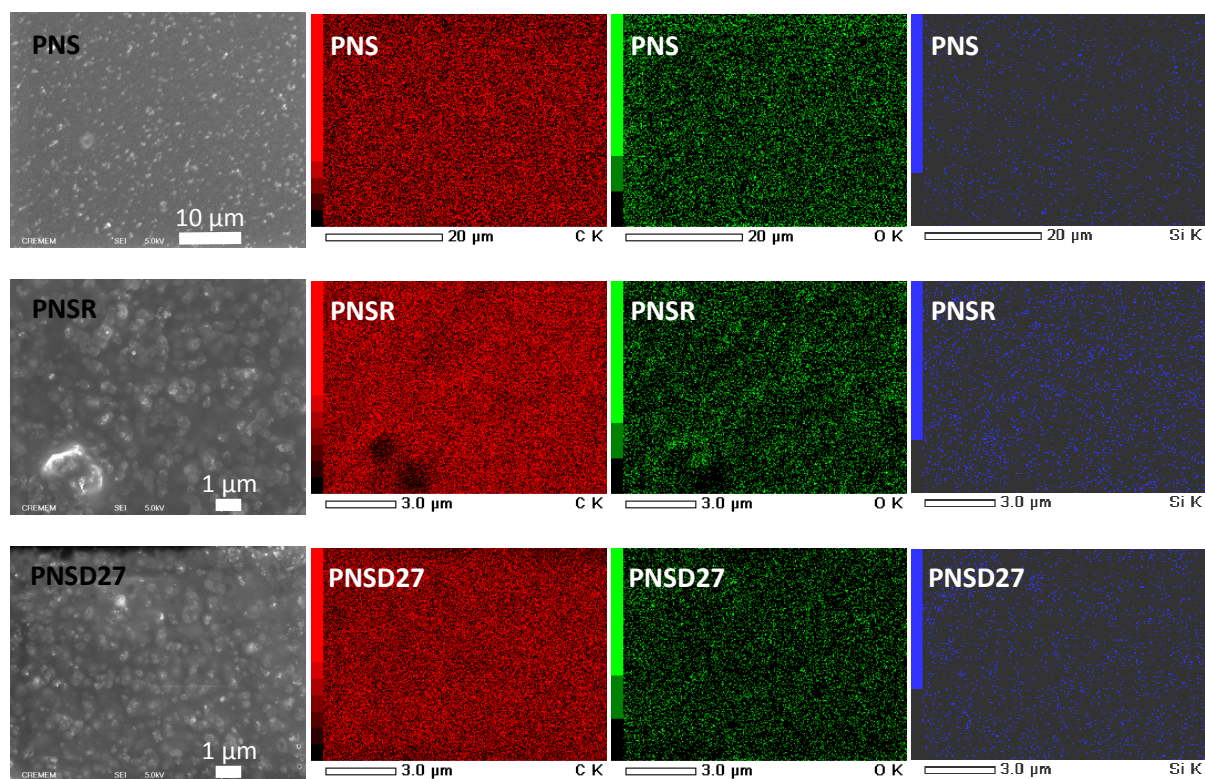


Figure IV.38 : Images MEB (HR) secondaires (SEI) et cartographies des éléments carbone (rouge), oxygène (vert) et silicium (bleu).

IV.3. Composition chimique

La composition chimique des films PNS, PNSR et PNSD27 a été déterminée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), par spectroscopie infrarouge à

transformée de Fourier (FTIR) et par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique (RMN du solide MAS (« Magic Angle Spining »)).

IV.3.1. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les pourcentages atomiques moyens des éléments composant les films PNSR et PNSD27 ont été déterminés à partir de deux mesures en surface par XPS (Tableau IV.8 et Figure IV.39).

Tableau IV.8 : Pourcentages atomiques moyens des éléments présents dans les films PNSR et PNSD27 déterminés par XPS.

Atome	PNSR (%)	PNSD27 (%)
C	71,0 ± 4,2	72,6 ± 0,5
O	25,0 ± 3,4	23,4 ± 0,8
Si	3,4 ± 1,0	3,5 ± 0,8
Ca	0,2 ± 0,2	0,1 ± 0,0
Na	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,5

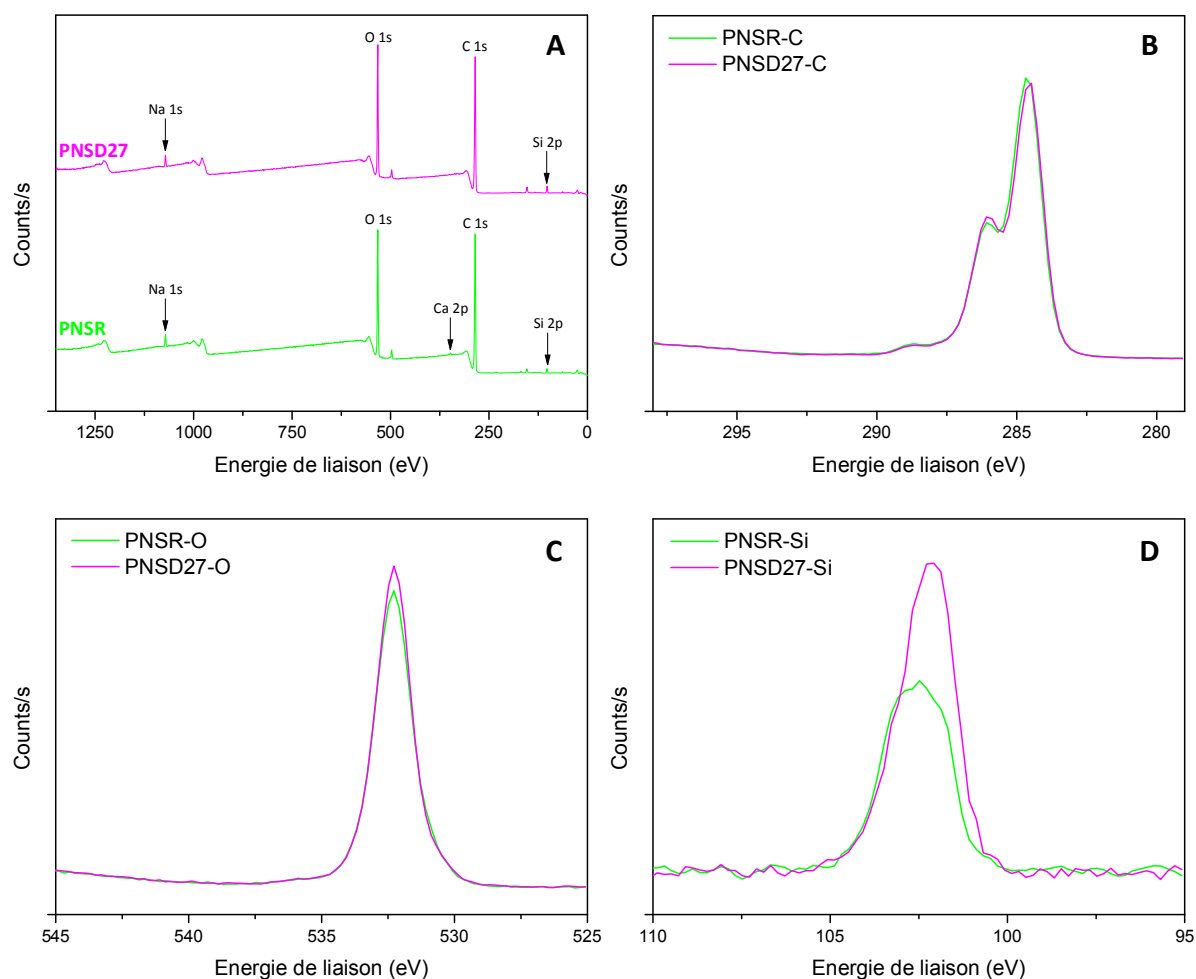


Figure IV.39 : Analyses XPS des films PNSR et PNSD27. (A) Spectre global, (B) niveau de cœur C 1s, (C) niveau de cœur O 1s et (D) niveau de cœur Si 2p.

Les deux films étudiés présentent des spectres XPS similaires. Ainsi, les photoélectrons issus des niveaux de cœur du carbone (C 1s, 285 eV), de l'oxygène (O 1s, 532 eV), et du silicium (Si 2p, 103 eV) ont été détectés dans les deux cas, avec quelques traces de sodium (Na 1s, 1071 eV) et de calcium (Ca 2p, 347 eV). L'analyse quantitative des films PNSR et PNSD27 démontrent que le carbone est l'élément majoritaire avec des pourcentages atomiques de 71% et 73% respectivement. Le carbone est en effet présent dans le PVA et la résine, constituants majoritaires des films. Les pourcentages atomiques de l'oxygène présents dans le PVA, la résine et la silice sont de 25% et 23% dans les films PNSR et PNSD27 respectivement. Par ailleurs, la teneur en silicium est plus faible avec des proportions respectives de 3,4% et 3,5% pour les films PNSR et PNSD27. Ces teneurs sont trois fois plus faibles que celles obtenues par la méthode *in situ* décrite au chapitre III du fait de sa présence uniquement dans la silice. Enfin, la présence des éléments calcium et sodium en proportions atomiques inférieures à 1%, est probablement liée à des impuretés issues de la polymérisation du PVA (sodium) ou de contaminations extérieures (calcium), comme dans le cas des films élaborés au chapitre III. Ces analyses XPS confirment donc la formation de membranes hybrides organique-inorganique incluant de la silice dans une matrice organique.

IV.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

De manière à confirmer la présence des nanoparticules de silice, du PVA et des résines dans les membranes PNSR et PNSD27, les spectres FTIR de ces membranes ont été comparés aux spectres des nanoparticules de silice SiO₂-μE, du PVA et des résines (Figure IV.40). Quelque soit le batch dont est issue la membrane, tous les spectres étaient similaires.

Les résonances associées aux modes de vibration caractéristiques du PVA et des résines ont été décrites et discutées dans le chapitre III. Du fait de la faible quantité en silice introduite dans le PVA, les principales résonances présentes sur le spectre des membranes PNS sont celles du PVA. Ainsi, les résonances liées aux vibrations des hydroxyles sont présentes entre 3200 et 3500 cm⁻¹ et les résonances attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements CH₂ et CH sont observés à 2940 (ν_{CH₂}^{as}), 2910 (ν_{CH₂}^s), 2835 (ν_{CH}), 1445 (δ_{CH₂}), 1335 (δ_{CH₂}), 1235 (δ_{CH}) et 918 cm⁻¹ (δ_{CH₂}).^{22,23} Les résonances à 1714 et 1572 cm⁻¹ sont dues aux vibrations de C=O (ν_{C=O}) et COO⁻ (ν_{COO}) des résidus acétates, et celle à 1143 cm⁻¹ est liée au caractère cristallin du PVA.²² Les résonances à 1091 cm⁻¹ et entre 860 et 800 cm⁻¹ sont dues à la fois aux vibrations d'élongation de C—O du PVA et de ≡Si—O—Si≡ des nanoparticules de silice.²² La résonance de —O—Si—O— (δ_{O—Si—O—}) est observée à 475 cm⁻¹. Par conséquent, les présences des nanoparticules de silice et du PVA dans les membranes PNS ont été confirmées.

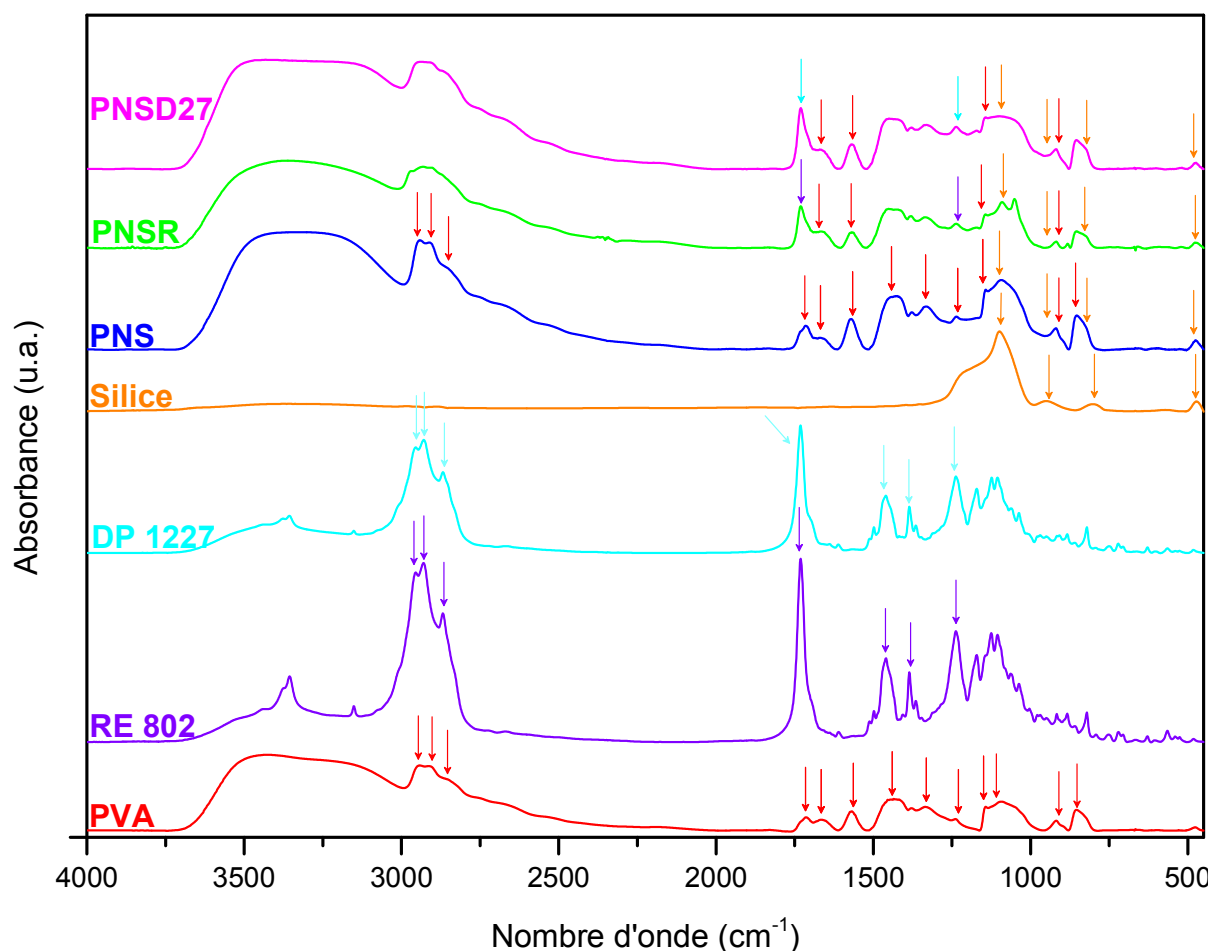


Figure IV.40 : Spectres FTIR des membranes PVA, PNS, PNSR et PNSD27, des résines dermulsène RE 802 et dermulsène DP 1227 et de la silice $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$.

Les membranes PNSR et PNSD27 présentent également des résonances à 2955, 2930, 2870 et 1455 cm^{-1} liées aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements CH_3 , CH_2 et CH du PVA et des résines dermulsène. Les résonances à 1335 et 919 cm^{-1} correspondant aux modes de vibration de déformation du CH_2 du PVA sont également détectées. Les résonances attribuées aux vibrations d'élongation de $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}$ des résines dermulsène sont présentes à 1731 et 1236 cm^{-1} respectivement. Comme pour les membranes PNS, les résonances vers 1090 cm^{-1} et entre 860 et 800 cm^{-1} sont dues à la fois aux vibrations d'élongation de $\text{C}-\text{O}$ et d'élongation de $\text{C}-\text{C}$ du PVA et de $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ des nanoparticules de silice. La silice est détectée également avec la résonance liée à la vibration de déformation de $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ à 475 cm^{-1} . Par conséquent, la présence de nanoparticules de silice, de PVA et de résine dermulsène dans les membranes PNSR et PNSD27 ont été ainsi confirmées.

IV.3.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique (RMN solide MAS)

Les spectres RMN solide MAS ^{13}C des membranes PVA, PNS, PNSR et PNSD27 sont comparés Figure IV.41.

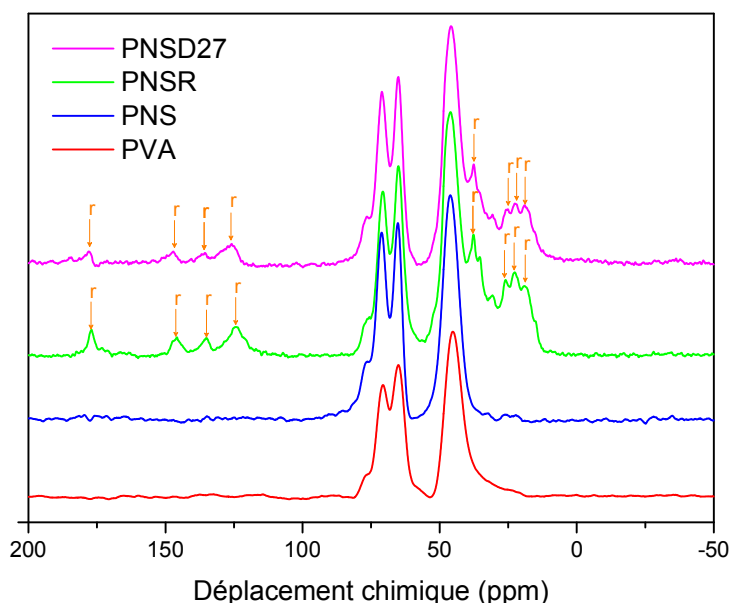


Figure IV.41 : Spectres RMN solide MAS ^{13}C des membranes PVA, PNS, PNSR et PNSD27. Indexation r : résonance due à la résine.

Tout d'abord, la membrane PNS présente le même spectre que la membrane PVA avec des résonances à 46 ppm correspondant au carbone CH_2 et à 65 et 71 ppm attribuées au carbone $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{OH}$.²⁴ Les membranes PNSR et PNSD27 présentent également ces trois résonances prouvant ainsi la présence du PVA. La présence des résines est confirmée par la détection de résonances à 19, 23, 26 et 38 ppm attribuées aux carbones des chaînes acycliques, de résonances à 125, 135 et 147 ppm caractéristiques des carbones insaturés de noyaux aromatiques ou de fonctions alcènes et à la résonance à 178 ppm attribuée au carbonyle du groupement ester. Finalement, ces spectres permettent de mettre en évidence la présence de PVA et de résine dans les membranes PNSR et PNSD27. Les analyses en RMN du solide MAS ^{29}Si n'ont pas permis de détecter les résonances caractéristiques de la silice, probablement du fait de sa faible quantité dans ces membranes hybrides.

IV.4. Propriétés des films et des membranes hybrides PVA/silice/résine terpénique

Les propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières à la vapeur d'eau des films et des membranes PVA/silice/résine ont été déterminées.

IV.4.1. Propriétés optiques

Afin de déterminer la transparence des films minces, leur transmittance a été mesurée par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure IV.42, Tableau IV.9, Annexe IV-4).

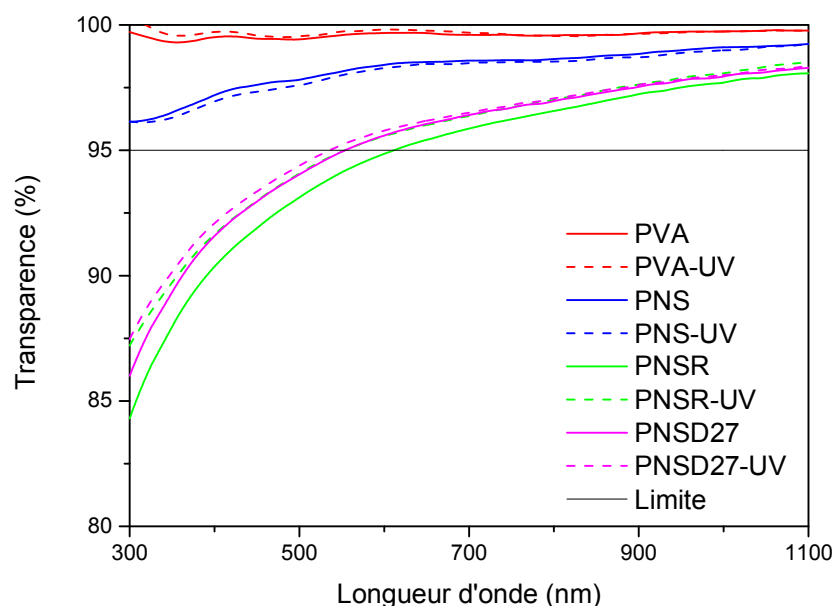


Figure IV.42 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA, PNS, PNSR, PNSD27 avant et après exposition aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h (PVA-UV, PNS-UV, PNSR-UV et PNSD27-UV). Moyennes réalisées sur 3 batchs.

Tableau IV.9 : Propriétés optiques des films PVA, PNS, PNSR et PNSD27 avant et après exposition aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Moyennes réalisées sur 3 batchs.

Films	Non exposés aux UV			Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312$ nm)		
	Gamme de transparence (>95%, nm)	Transmittance à $\lambda = 400$ nm (%)	Epaisseur (nm)	Gamme de transparence (>95%, nm)	Transmittance à $\lambda = 400$ nm (%)	Epaisseur (nm)
PVA	300 - 1100	99,5	380 ± 25	300 - 1100	99,7	380 ± 30
PNS	300 - 1100	97,2	420 ± 30	300 - 1100	97,0	420 ± 30
PNSR	610 - 1100	90,4	400 ± 45	555 - 1100	91,7	400 ± 40
PNSD27	555 - 1100	91,6	390 ± 35	535 - 1100	92,1	385 ± 35

Les films PVA, PNS, PNSR et PNSD27 ayant des épaisseurs similaires, leurs transmittances peuvent être comparées. Ainsi, les films PNS sont transparents entre 300 et 1100 nm, mais du fait de la présence des nanoparticules de silice dans les films, ils diffusent plus la lumière comparés aux films PVA. Malgré les tests préliminaires (EXP IV-25) avec lesquels les films étaient transparents entre 405 et 1100 nm, les films PNSR réalisés à partir de batchs de plus gros volumes ne sont pas transparents entre 400 et 610 nm et présentent une transmittance de 90,4% à 400 nm. Ce résultat est probablement dû à une sonication moins efficace sur des plus grands volumes de solutions lors de la dispersion de la silice dans l'eau. De même, les films PNSD27 diffusent la lumière, mais sur une plage plus faible entre 400 et 555 nm avec une transmittance de 91,6% à 400 nm. Les films contenant de la résine ne répondent donc pas au cahier des charges de l'étude. Cependant leur transmittance n'est pas trop éloignée de ce qui est attendu et peut être augmentée en améliorant la dispersion des nanoparticules avec un sonificateur plus adapté aux gros volumes.

L'évolution des transmittances des films a également été étudiée après exposition des films aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h (Figure IV.42 et Tableau IV.9). Les épaisseurs des films n'ayant pas été modifiées après exposition aux UV, la transmittance reste inchangée. Néanmoins, une légère augmentation de la transmittance des films PNSR et PNSD27 a été observée, mais reste peu significative pour conclure à une quelconque modification des films par les UV. En résumé, les UV n'ont modifié ni l'épaisseur, ni la transmittance des films PNS, PNSR et PNSD27.

IV.4.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des membranes PNS, PNSR et PNSD27 ont été déterminées par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG/SM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les courbes ATG-DTG et les résultats de spectrométrie de masse des membranes PNS sont fournis en Annexe IV-5. Les données ATG/SM et DSC des membranes PNS sont similaires à celles rapportées dans la bibliographie¹⁹ et à celles des membranes PVA, ce qui était attendu car d'une part le PVA est la seule composante organique de ces membranes et d'autre part les membranes hybrides PVA/SiO₂- μ E sont des hybrides de classe I sans liaison forte (covalente ou ionocovalente) entre le PVA et les nanoparticules de SiO₂. Néanmoins, contrairement au PVA, le plus gros fragment détecté est $m/z = 143$. Par ailleurs, l'introduction de résine ne modifie pas les courbes ATG-DTG et les profils $m/z = f(T)$ des membranes PNSR et PNSD27 sont similaires à ceux des membranes PNS (Figure IV.43, Tableau IV.10 et Tableau IV.11).

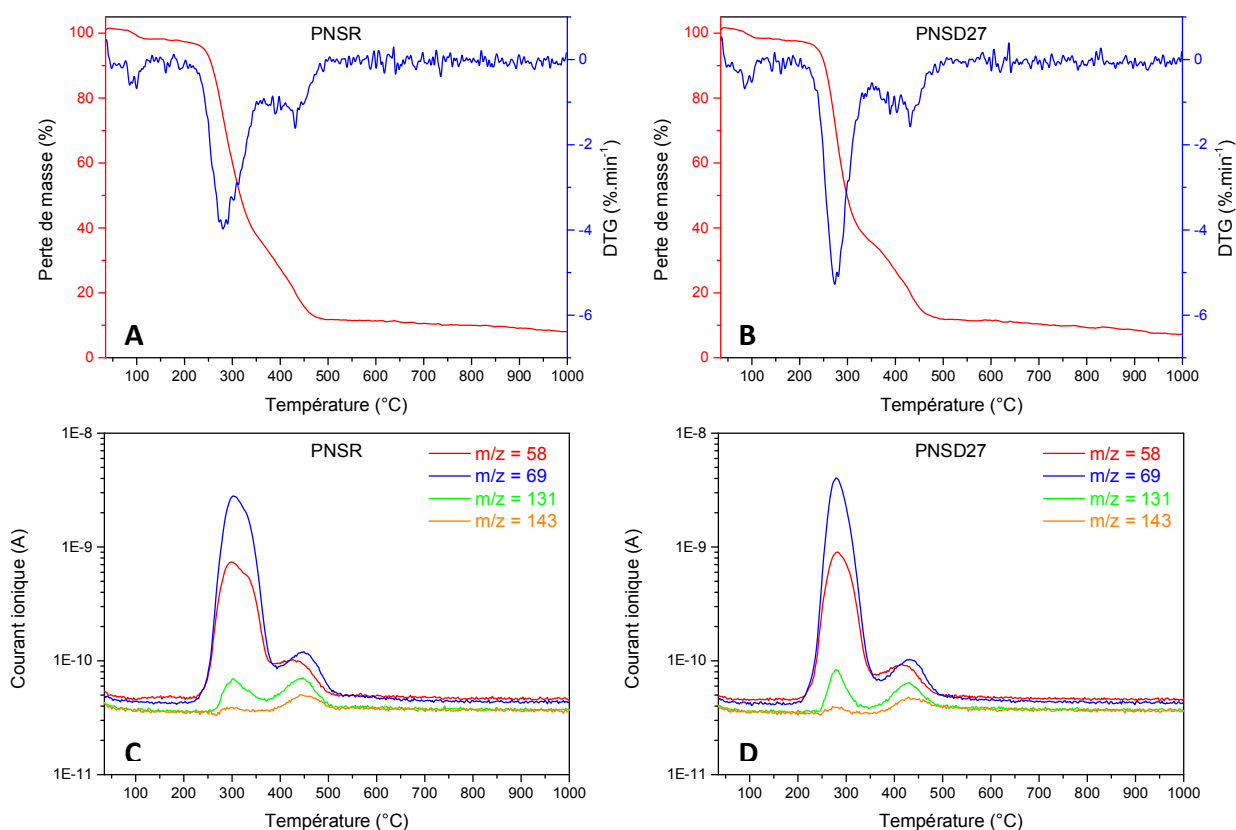


Figure IV.43 : (A, B) Courbes ATG-DTG et (C, D) profils m/z en fonction de la température de quelques fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PNSR et PNSD27 respectivement.

Chapitre IV : Synthèse, caractérisations et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/silice/résine terpénique

Tableau IV.10 : Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PNSR.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 220	3	OH^+ (17), H_2O^+ (18)
II	220 - 380	66	OH^+ (17), H_2O^+ (18), CO_2^+ (22, 44), C_3OH_6^+ (58), C_4OH_5^+ (69), $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{11}^+$ (131), $\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{15}^+$ (143)
III	380 - 1000	23	CO_2^+ (22, 44), C_3OH_6^+ (58), C_4OH_5^+ (69), $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{11}^+$ (131), $\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{15}^+$ (143)

Tableau IV.11 : Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PNSD27.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 210	4	OH^+ (17), H_2O^+ (18)
II	210 - 360	62	OH^+ (17), H_2O^+ (18), CO_2^+ (22, 44), C_3OH_6^+ (58), C_4OH_5^+ (69), $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{11}^+$ (131), $\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{15}^+$ (143)
III	380 - 1000	28	CO_2^+ (22, 44), C_3OH_6^+ (58), C_4OH_5^+ (69), $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{11}^+$ (131), $\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{15}^+$ (143)

La première perte de masse de 3% et 4% observée pour respectivement PNSR et PNSD27 avant 200°C correspond à la perte de molécules d'eau adsorbées à la surface des membranes (étape I), comme l'indique la détection des fragments caractéristiques de l'eau ($m/z = 17, 18$).^{16,25} La deuxième perte de masse est importante et a lieu pour les membranes PNSR entre 220 et 380°C avec une perte de 66% et entre 210°C et 360°C avec une perte de 62% pour les membranes PNSD27 (étape II). La troisième perte de masse de 23% et 28% pour les membranes PNSR et PNSD27, respectivement, a été observée entre 370°C et 1000°C (étape III). Ces deux dernières pertes sont principalement liées à la décomposition thermique du PVA.^{16,25} La spectroscopie de masse a ainsi permis de détecter entre 200 et 370°C plusieurs fragments issus du PVA entre $m/z = 44$ et $m/z = 143$, mais également des fragments caractéristiques de l'eau et du CO_2 ($m/z = 22, 44$). Les résines se décomposent thermiquement également, mais leurs fragments doivent être similaires à ceux du PVA (qui sont nombreux), ce qui expliquerait pourquoi des fragments supplémentaires n'ont pas été observés. Finalement, l'introduction de résine et de nanoparticules de silice dans le PVA ne modifie pas la stabilité du PVA, la décomposition thermique de toutes les membranes débutant à 200°C. Cette température de décomposition a été confirmée par les analyses DSC pour les membranes PNS, PNSR et PNSD27. En revanche, comparées aux membranes PVA, les membranes hybrides organique-inorganique ne possèdent aucun caractère cristallin.

IV.4.3. Propriétés de surface

Les propriétés de surface des films ont été analysées par goniométrie et par microscopie à force atomique en champ proche (AFM) afin de déterminer les énergies de surface et la topographie des films PVA/silice/résine terpénique.

IV.4.3.a. Energie de surface

L'énergie de surface a pu être calculée par la mesure des angles de contact que font trois liquides avec les surfaces des films PNS, PNSR et PNSD27. Les moyennes des angles de contact de l'eau avec les surfaces des films, ainsi que les énergies de surface et leurs composantes dispersives et polaires sont rassemblées dans le Tableau IV.12. Les angles de contact avec le diiodométhane et l'éthylène glycol sont donnés en Annexe IV-6.

Tableau IV.12 : Angles de contact de l'eau avec les surfaces et énergies de surface avec leurs composantes dispersives et polaires des films PVA, PNS, PNSR et PNSD27 avant et après exposition aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h. Moyennes calculées sur 3 batches.*Moyennes calculées sur 2 batches.

Films	Non exposés aux UV			
	Eau	Composante dispersive (mN.m^{-1})	Composante polaire (mN.m^{-1})	Energie de surface (mN.m^{-1})
PVA*	$59,0 \pm 1,8^\circ$	$25,2 \pm 1,2$	$19,5 \pm 0,9$	$44,7 \pm 0,7$
PNS	$56,8 \pm 1,7^\circ$	$25,9 \pm 0,8$	$20,3 \pm 1,0$	$46,2 \pm 0,7$
PNSR*	$42,2 \pm 4,4^\circ$	$22,4 \pm 1,2$	$31,1 \pm 3,7$	$53,5 \pm 2,7$
PNSD27*	$41,4 \pm 2,8^\circ$	$21,8 \pm 0,7$	$31,9 \pm 1,7$	$53,7 \pm 1,0$
Films	Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312$ nm)			
	Eau	Composante dispersive (mN.m^{-1})	Composante polaire (mN.m^{-1})	Energie de surface (mN.m^{-1})
PVA*	$55,0 \pm 3,3^\circ$	$24,2 \pm 0,9$	$22,6 \pm 2,3$	$46,8 \pm 1,4$
PNS	$51,2 \pm 4,1^\circ$	$24,4 \pm 1,1$	$24,6 \pm 2,5$	$49,0 \pm 1,7$
PNSR	$26,2 \pm 4,4^\circ$	$20,9 \pm 0,7$	$41,3 \pm 2,1$	$62,2 \pm 1,6$
PNSD27*	$27,0 \pm 1,8^\circ$	$21,0 \pm 0,4$	$41,1 \pm 0,7$	$62,0 \pm 0,7$

L'angle de contact que fait l'eau avec la surface des films PNS est légèrement plus faible qu'avec celle des films PVA. Ce résultat a été observé dans les travaux de Lin *et coll.* dans lesquels plus la proportion massique PVA/silice diminue, plus les angles de contact avec l'eau diminuent, ce qui se traduit par une augmentation du caractère hydrophile du PVA avec l'incorporation de nanoparticules de silice dans le polymère.²⁶ Les composantes dispersives et polaires des films PNS ont légèrement augmenté comparées aux films PVA, ce qui a conduit à une augmentation de l'énergie de surface de $44,7$ à $46,2 \text{ mN.m}^{-1}$ en incorporant des nanoparticules de silice au PVA. En incorporant de la résine, les angles de contact que fait l'eau avec les surfaces des films PNSR et PNSD27 ont diminué, ce qui a conduit à l'augmentation du caractère hydrophile avec l'augmentation de la composante

polaire et la diminution de la composante dispersive. Par conséquent, l'ajout de résine dans les films PNS a mené à une augmentation de l'énergie de surface en passant de 46,2 à 53,5 ou 53,7 mN.m⁻¹ avec les films PNSR et PNSD27 respectivement. Ces résultats sont inattendus compte-tenu du caractère a priori hydrophobe des résines et des tendances observées avec les membranes élaborées au chapitre III (voie « one-pot »). Une interprétation possible réside dans les conditions de pH utilisées, acides (pH = 1) dans la voie « one-pot » (chapitre III) et basiques (pH = 9) dans la voie multi-étapes (chapitre IV). Ces conditions différentes pourraient conduire à une nature chimique différente de la surface de ces films. Cependant, aucune donnée spectroscopique confirme cette hypothèse.

Les angles de contact et les énergies de surface ont été également mesurés après exposition des films PNS, PNSR et PNSD27 aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h (Tableau IV.12 et Figure IV.44). Les angles que fait l'eau avec tous ces films ont diminué, ce qui indique que le caractère hydrophile des films augmente après exposition aux UV. L'angle diminue de 4° et de 6° pour les films PVA et PNS respectivement et diminue fortement d'environ 15° pour les films PNSR et PNSD27. Les composantes polaires de ces deux derniers films ont par conséquent augmenté, ce qui a conduit à une tension de surface élevée d'environ 62 mN.m⁻¹. Ces résultats traduisent une modification de la surface des films contenant de la résine, due soit à l'oxydation de la résine, soit à une modification chimique de celle-ci, phénomène qui avait été également observé avec les membranes PVA/silicates/résine terpénique.

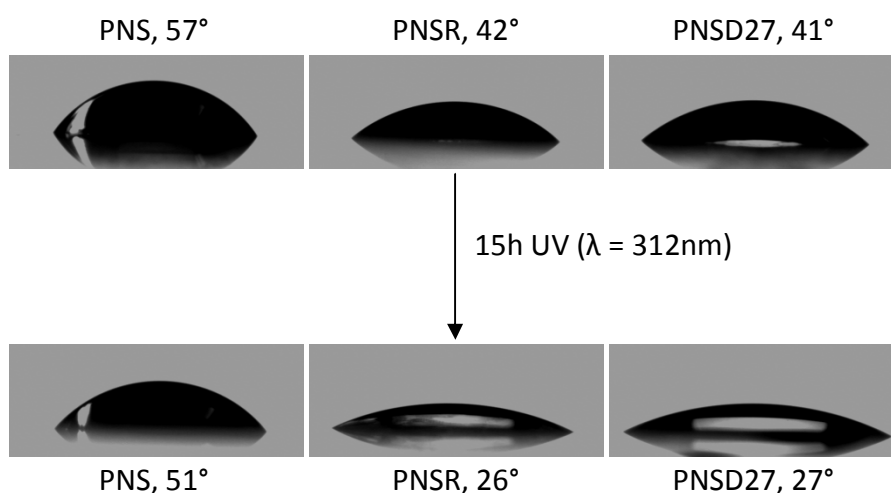


Figure IV.44 : Angles de contact que fait une goutte d'eau avec les surfaces des films PNS, PNSR et PNSD27 non exposés et exposés aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h.

IV.4.3.b. Topographie

La topographie de surface des films PNS, PNSR et PNSD27 a été déterminée par AFM (Figure IV.45).

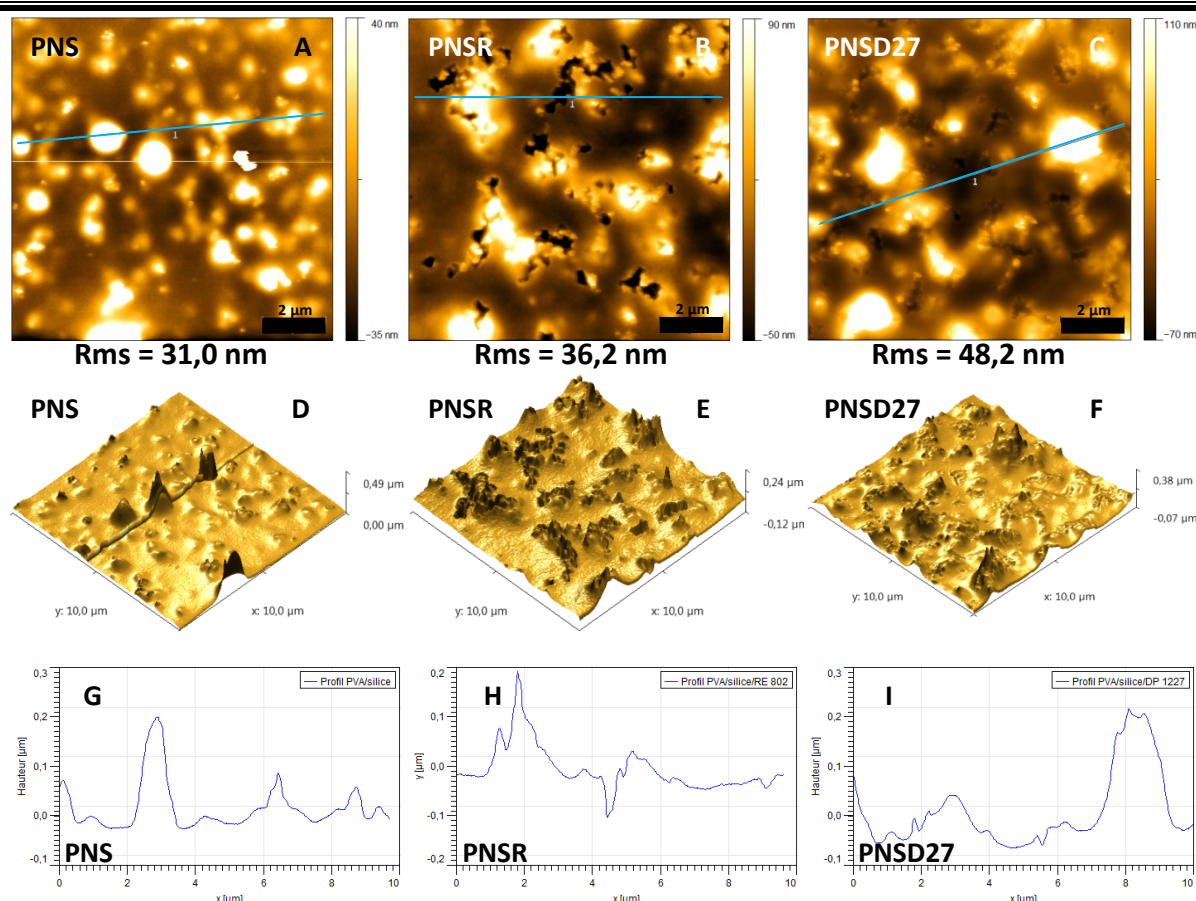


Figure IV.45 : Images AFM 10 μm x 10 μm. (A, B, C) Images de hauteur des films PNS (420 nm d'épaisseur), PNSR (400 nm d'épaisseur) et PNSD27 (385 nm d'épaisseur) respectivement ; (D, E, F) images 3D des films PNS, PNSR et PNSD27 respectivement ; (G, H, I) profils de la surface des films PNS, PNSR et PNSD27 respectivement suivant la ligne bleue de l'image (A, B, C) respectivement.

Les images de hauteur (Figure IV.45 (A, B, C)) et les images 3D (Figure IV.45 (D, E, F)) révèlent la topographie de surface respectivement des films PNS, PNSR et PNSD27. La rugosité moyenne du film PNS (Rms) est de 31 nm, valeur beaucoup plus élevée que celle déterminées pour les films PVA, i. e. 0,52 nm (cf. chapitre III). Le film PNS présente des distances « pic-vallée » de 74 nm en moyenne (Figure IV.45 (A)). L'image 3D et le profil du film PNS mettent en évidence quelques défauts de hauteur comprise entre 75 et 490 nm (Figure IV.45 (D, G)). Dans les travaux de Peng *et coll.*, la rugosité a également été augmentée en incorporant des nanoparticules de silice dans du PVA, et cette rugosité est d'autant plus importante que la quantité de silice introduite est élevée. Ainsi, ces auteurs, décrivent une distance « pic-vallée » maximale de 60 nm en incorporant des nanoparticules (5% en masse) de 14 nm de diamètre.¹⁷ En incorporant de la résine terpénique dans les films, la rugosité est augmentée. Le film PNSR a une rugosité de 36,2 nm avec une distance « pic-vallée » moyenne de 140 nm (Figure IV.45 (B)). Le film PNSD27 est le plus rugueux avec une rugosité de 48,2 nm et une distance « pic-vallée » moyenne de 180 nm (Figure IV.45 (C)). Les images 3D et les profils de ces films confirment leur rugosité et permettent d'observer quelques défauts apparents (Figure IV.45 (E, F, H, I)). Ces défauts sont dus à la fois à la présence des nanoparticules de silice et à la présence des résines dans le film.

IV.4.4. Propriétés barrières à la vapeur d'eau

Afin de déterminer les propriétés barrières à la vapeur d'eau, les perméabilités des membranes PNS, PNSR et PNSD27 ont été mesurées dans des conditions dites « tropicales », c'est-à-dire 38°C et 90% d'humidité relative (HR) (Tableau IV.13 et Annexe IV-7). Pour cela, les membranes ont été placées du côté recto (côté air pendant la formation des membranes) ou du côté verso (côté boîte de pétri).

Tableau IV.13 : Moyennes des perméabilités à la vapeur d'eau des côtés recto et verso des membranes PNS, PNSR et PNSD27 mesurées à 38°C et 90% HR, déterminées à partir de mesures réalisées pendant 24h. Etude réalisée sur 3 batchs. *Etude réalisée sur 2 batchs.

Films	δ (g.j ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹) côté recto	δ (g.j ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹) côté verso	Moyenne recto/verso
PVA	$5,5.10^{-6} \pm 1,1.10^{-6}$	$5,3.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$5,4.10^{-6} \pm 0,8.10^{-6}$
PNS*	$4,1.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,2.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$
PNSR	$4,6.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,5.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$4,6.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$
PNSD27	$4,9.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$	$4,5.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$
EVA Solarezo			$3,6.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$

Tous les films sont perméables à la vapeur d'eau dans ces conditions car la prise en masse d'eau ayant traversé les membranes augmente au cours du temps (Figure IV.46).

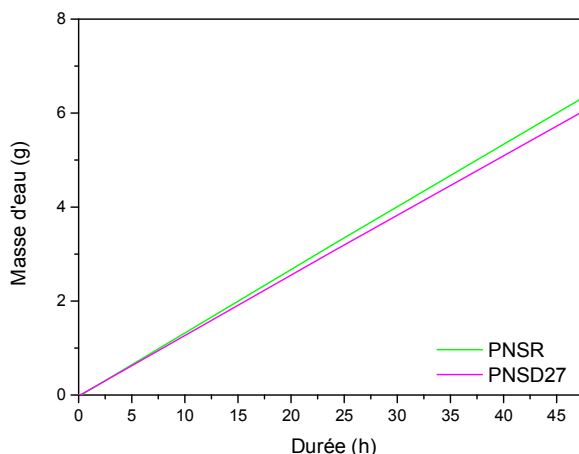


Figure IV.46 : Evolutions moyennes au cours du temps de la prise en masse d'eau ayant traversé ou traversant une membrane PNSR et une membrane PNSD27 placées du côté recto.

Les membranes PNS possèdent une perméabilité de $4,1.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$ g.j⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹ et ne présentent pas de différence entre ses côtés recto et verso. Les matériaux hybrides PVA/particules de silice sont très souvent utilisés dans des systèmes de pervaporation, car la présence des particules permet d'augmenter le passage de l'eau à travers les membranes.^{17,20} Contrairement à ce qui est décrit dans la bibliographie, les membranes PNS sont plus imperméables à la vapeur d'eau que les membranes PVA. Cette tendance s'avère utile dans le cadre d'encapsulant de panneaux photovoltaïques et conduit à une perméabilité très

proche de l'encapsulant d'EVA utilisé par Solarezo. L'ajout de résine conduit à une légère augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau, avec respectivement des perméabilités de $4,6.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et $4,5.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour les membranes PNSR et PNSD27. Les perméabilités du côté recto et verso sont similaires pour les membranes PNSR, tandis que la perméabilité du côté recto est plus élevée que celle du côté verso pour les membranes PNSD27. Ceci est peut-être dû à la création d'une rugosité lors du décollement des membranes PNSD27 du côté verre de la boîte de pétri. Finalement, les membranes PNSR et PNSD27 possèdent une perméabilité peu éloignée de celle de l'encapsulant d'EVA, ce qui reste intéressant pour le projet.

IV.5. Conclusion

En résumé, cette deuxième approche en deux étapes consistant à synthétiser préalablement des particules de silice avant de les incorporer dans la matrice organique, a également permis d'élaborer des films et des membranes hybrides organique-inorganique. Après la synthèse de nanoparticules de silice sphériques de 34 nm de diamètre par microémulsion inverse, ces nanoparticules ont été dispersées dans une solution aqueuse de PVA. L'introduction de résines dans ces dispersions PVA/SiO₂ a ensuite été réalisée avec succès de manière à formuler des matériaux hybrides. Malgré une optimisation des conditions afin d'améliorer la dispersion des nanoparticules de SiO₂, des agrégats de silice sont encore présents dans les films. Néanmoins, les films PVA/silice obtenus sont transparents entre 400 et 1100 nm, les membranes hybrides PVA/silice/résine étant peu opaques. Par ailleurs, les propriétés barrières à la vapeur d'eau des membranes hybrides PVA/silice/résine terpénique ont été améliorées comparées à celles des membranes PVA et sont proches de celles des membranes EVA. Enfin, toutes ces membranes hybrides organique-inorganique sont stables thermiquement jusqu'à 200°C. Ainsi des membranes peu opaques contenant les trois matériaux souhaités, dont certains sont bio-sourcés, stables thermiquement et ayant des propriétés barrières à la vapeur d'eau encourageantes ont été obtenues.

IV.6. Références Bibliographiques

- ¹ Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 3893-3957.
- ² Wu, Z.; Han, H.; Han, W.; Kim, B.; Ahn, K. H.; Lee, K. Controlling the Hydrophobicity of Submicrometer Silica Spheres via Surface Modification for Nanocomposite Applications. *Langmuir*, **2007**, *23*, 7799-7803.
- ³ Shin, Y.; Lee, D.; Lee, K.; Ahn, K. H.; Kim, B. Surface Properties of Silica Nanoparticles Modified with Polymers for Polymer Nanocomposite Applications. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2008**, *14*, 515-519.
- ⁴ Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Structural Evolution during Consolidation. In *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: New York, 1990, chap. 9.
- ⁵ Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Structural Evolution during Consolidation. In *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: New York, 1990, chap. 10.
- ⁶ Deng, T.-S.; Zhang, Q.-F.; Zhang, J.-Y.; Shen, X.; Zhu, K.-T.; Wu J.-L. One-step Synthesis of Highly Monodisperse Hybrid Silica Spheres in Aqueous Solution. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *329*, 292-299.
- ⁷ Yamauchi, H.; Ishikawa, T.; Kondo, S. Surface Characterization of Ultramicro Spherical Particles of Silica Prepared by W/O Microemulsion Method. *Colloids Surf.*, **1989**, *37*, 71-80.
- ⁸ Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. J. Preparation of SiO₂ Nanoparticles in a Non-Ionic Reverse Micellar System. *Colloids Surf.*, **1990**, *50*, 321-339.
- ⁹ Naka, Y.; Komori, Y.; Yoshitake, H. One-pot Synthesis of Organo-functionalized Monodisperse Silica Particles in W/O Microemulsion and the Effect of Functional Groups on Addition into Polystyrene. *Colloids Surf., A*, **2010**, *361*, 162-168.
- ¹⁰ Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders & Porous Solids. Principle, Methodology and Applications*. Academic Press: London, 1999.
- ¹¹ Zhang, L.; Chang, Z.; Li, D. The Surface Modification of Silica with Vinyltriethoxysilane. In *Advanced Materials Research*, **2012**, *399-401*, 1123-1130.
- ¹² Lazghab, M.; Saleh, K.; Guigon, P. Functionalization of Porous Silica Powders in a Fluidized-bed Reactor with Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and Aminopropyltrimethoxysilane (APTES). *Chem. Eng. Res. Des.*, **2010**, *88*, 686-692.
- ¹³ Shu, C. H.; Chiang, H.-C.; Tsiang, R. C.-C.; Liu, T.-J.; Wu, J.-J. Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Polymeric Nanocomposites for the Hard Coat Application. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *103*, 3985-3993.
- ¹⁴ Al Othman, Z.; Apblett, A. W. Synthesis of Mesoporous Silica Grafted with 3-Glycidoxypropyltrimethoxy-silane. *Mater. Lett.*, **2009**, *63*, 2331-2334.
- ¹⁵ Lee, C. H.; Park, S. E.; Chung, W.; Kim, J. Y.; Kim, S. H. Preparation and Characterization of Surface Modified Silica Nnoparticles with Organ-silane Compounds. *Colloids Surf.,A*, **2011**, *384*, 318-322.

- ¹⁶ Yang, C.-C.; Li, Y. J.; Liou, T.-H. Preparation of Novel Poly(vinyl alcohol)/SiO₂ Nanocomposite Membranes by a Sol-gel Process and their Application on Alkaline DMFCs. *Desalination*, **2011**, 276, 366-372.
- ¹⁷ Peng, Z.; Kong, L. X. Morphology of Self-assembled Polyvinyl alcohol/Silica Nanocomposites Studied with Atomic Force Microscopy. *Polym. Bull.*, **2007**, 59, 207-216.
- ¹⁸ Kim, D. S.; Guiver, M. D.; Seo, M. Y.; Cho, H. I.; Kim, D. H.; Rhim, J. W.; Moon, G. Y.; Nam, S. Y. Influence of Silica Content in Crosslinked PVA/PSSA-MA/Silica Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). *Macromol. Res.*, **2007**, 15, 412-417.
- ¹⁹ Peng, Z.; Kong, L. X.; Li, S.-D. Thermal Properties and Morphology of a Poly(vinyl alcohol)/Silica Nanocomposite Prepared with a Self-assembled Monolayer Technique. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96, 1436-1442.
- ²⁰ Guo, R.; Hu, C.; Pan, F.; Wu, H.; Jiang, Z. PVA-GPTMS/TEOS Hybrid Pervaporation Membrane for Dehydration of Ethylene Glycol Aqueous Solution. *J. Membr. Sci.*, **2006**, 281, 454-462.
- ²¹ Ng, L. Y.; Leo, C. P.; Mohammad, A. W. Optimizing the Incorporation of Silica Nanoparticles in Polysulfone/Poly(vinyl alcohol) Membranes with Response Surface Methodology. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 121, 1804-1814.
- ²² Shehap, A. M. Thermal and Spectroscopic Studies of Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxy Methyl Cellulose Blends. *Egypt. J. Solids*, **2008**, 31, 75-91.
- ²³ Gaume, J.; Wong-Wah-Chung, P.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Photochemical Behavior of PVA as an Oxygen-barrier Polymer for Solar Cell Encapsulation. *RSC Adv.*, **2011**, 1, 1471-1481.
- ²⁴ Jayasekara, R.; Harding, I.; Bowater, I.; Christie, G.B.Y.; Lonergan, G. T. Preparation, Surface Modification and Characterization of Solution Cast Starch PVA Blended Films. *Polym. Test.*, **2004**, 23, 17-27.
- ²⁵ Qiao, J.; Fu, J.; Lin, R.; Ma, J.; Liu, J. Alkaline Solid Polymer Electrolyte Membranes Based on Structurally Modified PVA/PVP with Improved Alkali Stability. *Polymer*, **2010**, 51, 4850-4859.
- ²⁶ Lin, W.; Zhu, T.; Li, Q.; Yi, S.; Li, Y. Study of Pervaporation for Dehydration of Caprolactam through PVA/Nano Silica Composite Membranes. *Desalination*, **2012**, 285, 39-45.

Chapitre V : Synthèse, caractérisations et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/argile/résine terpénique

L'introduction de silicates ou de nanoparticules de silice comme charges minérales dans les films ou les membranes hybrides cibles de cette étude a nécessité l'emploi d'alcoxysilanes et d'organosilanes relativement coûteux. Dans ce chapitre, nous avons donc cherché à remplacer ces charges minérales d'origine synthétique par une charge minérale d'origine naturelle. Comme nous l'avons rappelé chapitre II, les argiles sont des candidates potentielles pour remplacer les silicates ou la silice dans les matériaux hybrides. En outre, il a été rapporté qu'incorporer des argiles dans la polyaniline ou l'alcool polyvinylique pourrait augmenter le chemin de diffusion de contaminants corrosifs, améliorer les propriétés barrières et la stabilité thermique et protéger le polymère des dégradations causées par les rayonnements UV, améliorant ainsi la durée de vie du revêtement polymère.^{1,2} Par conséquent, nous avons utilisé les argiles comme charge minérale pour les intégrer dans une matrice organique PVA/résine terpénique dans le but de répondre au cahier des charges de l'étude. Après avoir optimisé la formulation de films et de membranes PVA/argile/résine terpénique et après avoir établi leur composition chimique, les différentes propriétés de ces films et de ces membranes ont été explorées. Les propriétés optiques, la stabilité thermique, les propriétés de surface et les propriétés barrières de ces matériaux ont notamment été déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible, analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse, goniométrie, microscopie à force atomique en champ proche et par mesure du transfert de vapeur d'eau ou d'oxygène à travers les membranes.

V.1. Optimisation des films PVA/argile/résine terpénique

Des films PVA/argile et PVA/argile/résine terpénique ont tout d'abord été élaborés pour déterminer leurs propriétés optiques et morphologiques. La formation de films transparents les plus homogènes possibles en variant les conditions expérimentales ainsi qu'en jouant sur la nature et la chimie d'intercalation des argiles a constitué l'objet du paragraphe suivant.

V.1.1. Intercalation et caractérisation des argiles

Les argiles employées pour élaborer des films hybrides sont la Montmorillonite et la Bentonite hydrophile. De structure similaire, la Bentonite est originaire des Etats-Unis, tandis que la Montmorillonite est issue de France. La Montmorillonite a pour formule $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$,³ tandis que la formule de la Bentonite hydrophile utilisée est $H_2Al_2O_6Si$. Ces deux argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates et plus particulièrement au groupe des smectites. Elles sont définies comme un empilement de feuillets d'environ 1 nm d'épaisseur et sont de type 2 : 1, chaque feuillet étant constitué d'une couche d'octaèdres AlO_6 comprise entre deux couches de tétraèdres SiO_4 .^{3,4,5}

Les argiles ayant une surface hydrophile,³ leur dispersion dans le PVA semblait a priori peu complexe. Cependant, des tests préliminaires sur la formation de films hybrides PVA/argile ont démontré que l'argile, Montmorillonite ou Bentonite, est difficilement dispersable dans une solution aqueuse de PVA. Une méthode pour contourner ce problème

consiste à intercaler les argiles. Ainsi, dans la Montmorillonite, des cations Na^+ sont intercalés dans l'espace inter-feuillets. Cette voie consiste à augmenter cet espace inter-feuillets, en intercalant entre ces feuillets des cations plus volumineux tels que des tensio-actifs cationiques de type alkylammonium.⁶ Ainsi, avant d'être incorporée au PVA, l'intercalation de ces argiles a été envisagée en adaptant les travaux de Mallakpour *et coll.* dans lesquels la Cloisite Na^+ a été intercalée avec un acide aminé, la L-Valine (Figure V.1).⁷

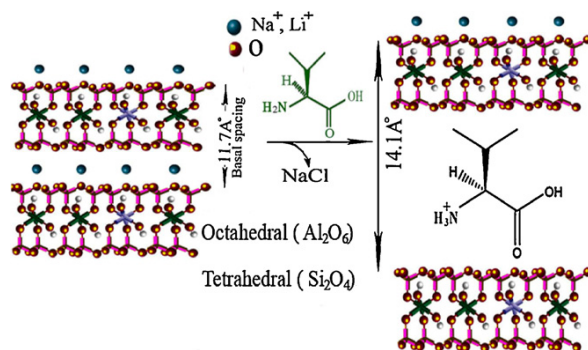


Figure V.1 : Intercalation de la Cloisite Na^+ par l'acide aminé L-Valine.⁷

L'acide aminé DL-Valine a été intercalé entre les feuillets des argiles Montmorillonite et Bentonite selon le protocole suivant. Tout d'abord, 1g de DL-Valine (0,17 M) a été dispersé dans 50 mL d'eau et 0,71 mL de HCl 12M (0,17 M). La solution obtenue a été agitée à 80°C pendant 3h. En parallèle, 7,05 g d'argile ont été dispersés dans 625 mL d'eau et agités à 80°C pendant 3h. Ensuite, les solutions d'argile et d'acide aminé ont été mélangées et agitées à 60°C pendant 6h. L'argile modifiée a été isolée par centrifugation à 8500 $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 10 min et a été lavée avec de l'eau chaude trois fois. La poudre a été séchée à 60°C sous vide pendant une nuit.

Les poudres ont tout d'abord été analysées par spectroscopie infrarouge en transmission FTIR afin d'observer si la modification de l'argile par l'acide aminé a eu lieu (Figure V.2).

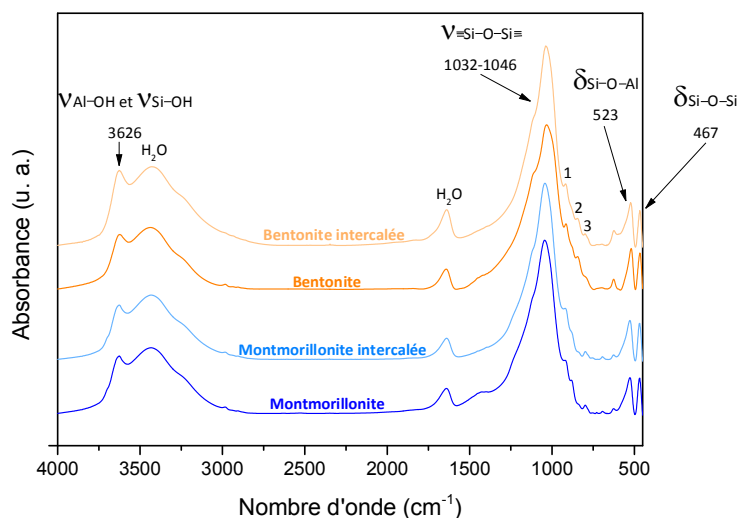


Figure V.2 : Spectres FTIR des argiles Montmorillonite, Montmorillonite intercalée par la DL-Valine, Bentonite et Bentonite intercalée par la DL-Valine. Indexation 1, 2, 3 : résonances dues aux vibrations de déformation des groupements OH liés à Al.

Quelle que soit l'argile étudiée (Montmorillonite, Montmorillonite intercalée, Bentonite ou Bentonite intercalée), leur spectre FTIR est similaire. La résonance à 3626 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles de type Al—OH ou Si—OH. La résonance vers 1040 cm^{-1} est liée à la vibration d'élongation de $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$ et les résonances à 523 cm^{-1} et 467 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de déformation de Si—O—Al et Si—O—Si. En outre, des résonances dues aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles liés à un atome d'aluminium ont été détectées à 915 , 875 et 800 cm^{-1} . Toutes ces résonances ont également été observées dans la bibliographie.^{7,8,9} Les résonances de l'argile sont trop prédominantes pour pouvoir observer les résonances de l'acide aminé. Néanmoins, ces spectres démontrent que le mode opératoire choisi pour réaliser l'intercalation ne dégrade aucune des deux argiles.

L'intercalation des argiles n'ayant pas été mise en évidence par spectroscopie FTIR, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur les différentes argiles (Figure V.3).

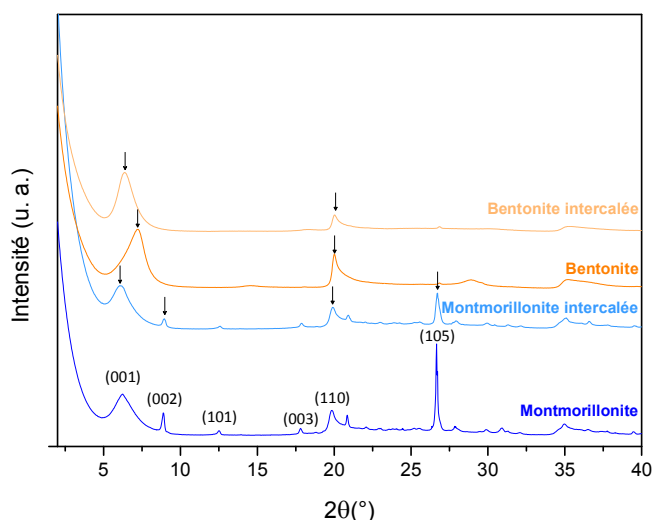


Figure V.3 : Diffractogrammes des argiles Montmorillonite, Montmorillonite intercalée par la DL-Valine, Bentonite et Bentonite intercalée par la DL-Valine.

Il est communément admis que le pic de diffraction large observé pour 2θ entre 0 et 10° correspond à la raie (001) de la structure lamellaire de l'argile, ce qui permet d'estimer l'espace inter-feuillets (Tableau V.1 et Annexe A.4).¹³

Tableau V.1 : Angles de la raie de diffraction (001) et distances inter-feuillets correspondantes des argiles Montmorillonite, Montmorillonite intercalée par la DL-Valine, Bentonite et Bentonite intercalée par la DL-Valine.

Argile	2θ (°)	d_{001} (nm)
Montmorillonite	6,238	1,416
Montmorillonite intercalée par la DL-Valine	6,137	1,439
Bentonite	7,230	1,222
Bentonite intercalée par la DL-Valine	6,393	1,381

Pour la Montmorillonite non modifiée, la distance est de 1,42 nm contre 1,44 nm pour la Montmorillonite intercalée par l'acide aminé. Dans la bibliographie, des espaces inter-feuillets de 1,54 pour la Montmorillonite Ca^{2+} et de 1,21 nm pour la Montmorillonite Na^+ ont été mesurés.^{10,11} La valeur de l'espace inter-feuillets trouvé pour la Montmorillonite utilisée est comprise entre ces deux valeurs de la bibliographie et est donc en accord avec les données de la bibliographie. Cependant, la distance inter-feuillets de la Montmorillonite intercalée n'a augmenté que très légèrement. La forme protonée de l'acide aminé DL-Valine a sûrement été intercalée entre les feuillets de la Montmorillonite, mais les cations d'origine devant être de mêmes dimensions que la forme protonée de la DL-Valine, aucune différence de distance n'a été observée. En revanche, la distance inter-feuillets passe de 1,22 nm pour la Bentonite non modifiée à 1,38 nm pour la Bentonite intercalée. Lee *et coll.* ayant rapporté une distance inter-feuillets similaire, i. e. 1,23 nm, pour la Bentonite,¹² l'introduction de la DL-Valine conduit à une augmentation de cette distance de 12%, ce qui suggère que le remplacement des cations originaux, c'est-à-dire l'intercalation de la Bentonite. Ces résultats sont en accord avec ceux de Mallakpour *et coll.*, qui ont déterminé une distance inter-feuillets de 1,17 nm pour la Cloisite Na^+ non modifiée et une distance de 1,44 nm pour la Cloisite intercalée par l'acide aminé L-Valine.⁷ D'autres exemples dans la bibliographie ont également décrit l'augmentation de l'espace inter-feuillets en intercalant la Montmorillonite ou la Bentonite par des tensio-actifs.^{10,11,12}

En résumé, nous avons obtenu quatre argiles ayant des espaces inter-feuillets plus ou moins importants pouvant être incorporées au PVA.

V.1.2. Formation de films PVA/argile

Des films PVA/argile ont été élaborés dans différentes conditions. Ainsi, plusieurs paramètres tels que le mode d'introduction du PVA, le traitement thermique, la vitesse du dépôt par enduction centrifuge, la proportion massique PVA : argile, la dispersion de l'argile ou la nature de l'argile ont été testés afin d'obtenir des films homogènes et transparents. Seules les conditions ayant donné les meilleurs résultats sont décrites ci-dessous.

V.1.2.a. Dispersion de l'argile

Les tests préliminaires ont mis en évidence un problème majeur pour former des films PVA/argile lié à la dispersion de l'argile en milieu aqueux. En effet, les images de microscopie optique d'une dispersion aqueuse de Montmorillonite montrent que l'argile existe sous la forme de gros agrégats pouvant atteindre une taille de 1 mm (Figure V.4 (A)). Afin de diminuer la taille de ces agrégats, une dispersion d'argile dans l'eau (rapport massique argile : H_2O de 0,25 : 100) a été soniquée au sonificateur (130 W, 50% d'amplitude) pendant 1h (**EXP V-1**) ou 3h20 (**EXP V-2**),¹³ ou agitée à température ambiante pendant 18h (**EXP V-3**),^{11,14,15} ou à 80°C pendant 3h (**EXP V-4**),⁷ ou à 100°C pendant 3h30 (**EXP V-5**). L'influence de ces traitements sur la dispersion de l'argile dans l'eau a ensuite été étudiée par microscopie optique (Figure V.4).

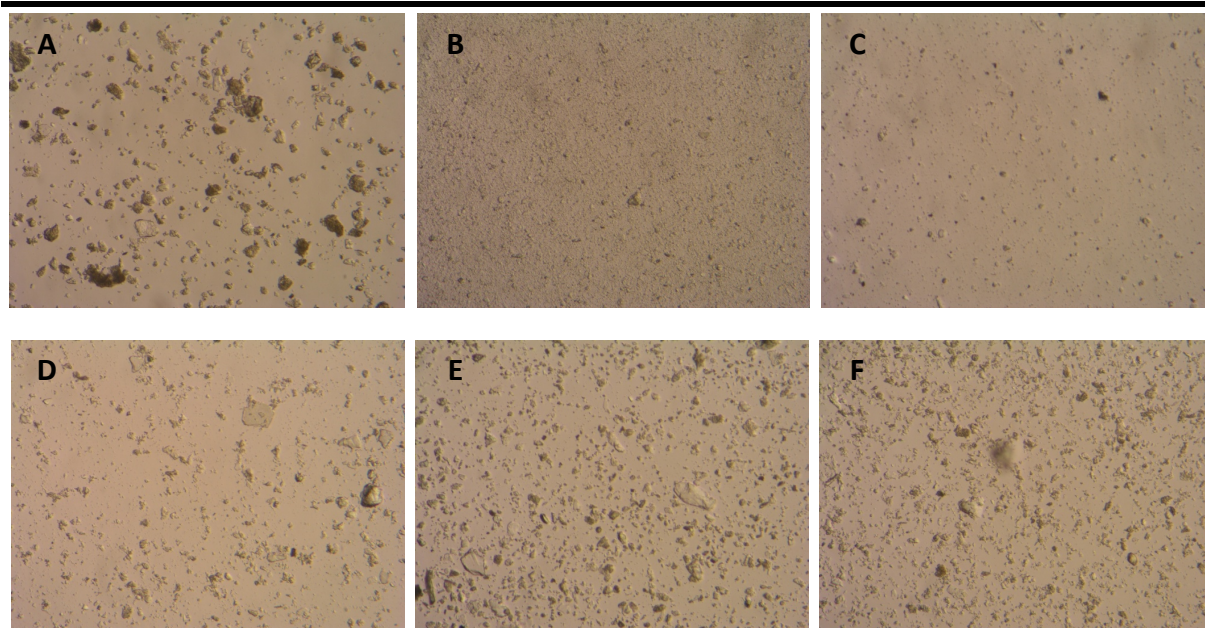


Figure V.4 : Images obtenues à l'aide d'une binoculaire (grandissement x 114) d'une dispersion aqueuse de Montmorillonite, (A) sans traitement, (B) soniquée pendant 1h (EXP V-1), (C) soniquée pendant 3h20 (EXP V-2), (D) agitée à température ambiante pendant 18h (EXP V-3), (E) agitée à 80°C pendant 3h (EXP V-4) et (F) agitée à 100°C pendant 3h30 (EXP V-5).

La sonication a permis de réduire la taille des agrégats. Par ailleurs plus la durée de sonication est importante, plus la taille des agrégats est faible (Figure V.4 (B, C)). Néanmoins, après 3h20 de sonication, la dispersion est passée d'une couleur beige à grise, ce qui nous a conduits à réduire la durée de sonication à 1h20. En ce qui concerne l'effet de la température sur la dispersion de l'argile, une augmentation du temps d'agitation à température ambiante a permis de mieux disperser l'argile, même si de gros agrégats sont encore visibles (Figure V.4 (D)). Par ailleurs, après agitation à 80°C ou 100°C, les agrégats sont devenus plus fins, mais restent plus volumineux comparés à ceux présents après sonication (Figure V.4 (E, F)). Finalement, avant d'incorporer de l'argile au PVA, nous avons choisi de soniquer la dispersion aqueuse à l'aide d'un sonificateur.

V.1.2.b. Influence de la méthode d'introduction du PVA

Plusieurs modes opératoires ont été testés, seuls les deux plus performants sont décrits ci-dessous. Ainsi, le PVA a été soit ajouté sous forme solide à la solution d'argile^{16,17} (**EXP V-6**), soit une solution de PVA, préalablement préparée, a été ajoutée à la solution d'argile^{13,14} (**EXP V-7**). Ainsi, pour élaborer les films EXP V-6, après sonication de la solution d'argile (0,25% en masse dans l'eau) pendant 60 min, le PVA en granulés a été ajouté à la solution avec une proportion massique PVA : H₂O : argile de 20 : 400 : 1. Le mélange ainsi obtenu a été agité à 90°C pendant 3h, puis a été soniqué à l'aide d'un sonificateur pendant 0 (EXP V-6-0), 45 (EXP V-6-45) ou 90 min (EXP V-6-90) avant de le déposer sur du verre par enduction centrifuge à 1 000 tr.min⁻¹. Les films ont ensuite été traités thermiquement pendant 10 h à 100°C. Les films EXP V-7 ont quant à eux été élaborés en dispersant tout d'abord l'argile dans l'eau par agitation à 80°C pendant 3h, puis en la soniquant à l'aide d'un

sonificateur (130 W, 50% d'amplitude) pendant 30 min. En parallèle, une solution de PVA à 10% en masse dans l'eau a été préparée à 90°C pendant 30 min. Ensuite, les deux solutions ont été mélangées (proportion massique PVA : H₂O : argile de 20 : 400 : 1), puis agitées à 90°C pendant 5h. Après sonication du mélange pendant 30 min, il a été déposé par enduction centrifuge à 1000 tr.min⁻¹. Les films obtenus ont été ensuite traités thermiquement pendant 10 h à 100°C.

Les films EXP V-6 et EXP V-7 sont tous transparents entre 400 et 1100 nm, révélant ainsi une taille d'agrégats d'argile acceptable pour ne diffuser que très légèrement la lumière (Figure V.5 et Tableau V.2).

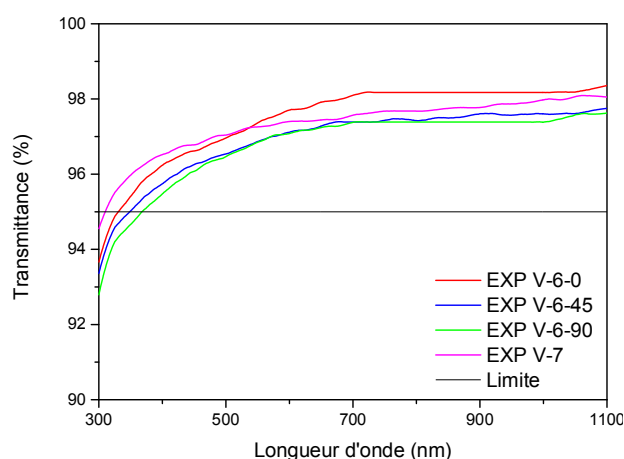


Figure V.5 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/Montmorillonite EXP V-6 et EXP V-7.

Tableau V.2 : Résultats de la spectroscopie UV-visible des films PVA/Montmorillonite EXP V-6 et EXP V-7.

Films	Transmittance à 400 nm (%)	Gamme transparence (nm)
EXP V-6-0	96,2	330 - 1100
EXP V-6-45	95,8	350 - 1100
EXP V-6-90	95,5	370 - 1100
EXP V-7	96,5	310 - 1100

Quelque soit la méthode d'introduction du PVA utilisée, les transmittances des différents films sont similaires sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée. Ainsi, la sonication de la solution PVA/argile dans le cas de EXP V-6 n'a pas permis d'améliorer les propriétés optiques des films. Par conséquent, au regard de la bibliographie, la solution d'argile a été introduite par la suite dans une solution de PVA préparée au préalable.^{13,14}

V.1.2.c. Influence de la nature des argiles

En utilisant de l'argile Montmorillonite, argile hydrophile et compatible avec le polymère PVA, des solutions d'argile et de PVA bien dispersés dans l'eau ont été obtenues. Cependant, des agrégats étaient toujours observés. De manière à limiter la formation

d'agrégats, une autre argile « de couleur blanche » utilisée dans les travaux de Sengwa *et coll.*,¹⁵ c'est-à-dire l'argile Montmorillonite Nanoclay PGV (de Nanocor®) ou Bentonite hydrophile, a été testée. En effet, cette argile serait plus adaptée pour être incorporée dans les polymères hydrophiles.¹⁸ Il mérite d'être mentionné que, sans être blanche, cette argile était de couleur plus claire que la Montmorillonite. Les images de microscopie optique d'une dispersion aqueuse d'argile Bentonite sans traitement et après 24h d'agitation à température ambiante (**EXP V-8**) sont présentées Figure V.6.

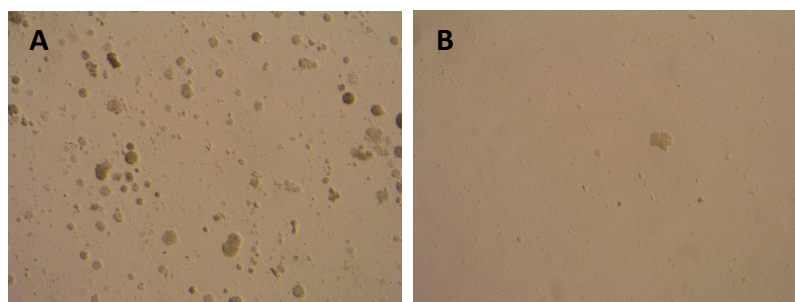


Figure V.6 : Images obtenues à l'aide d'une binoculaire (grandissement x 114) de la solution d'argile Bentonite dans l'eau, (A) sans traitement, (B) agitée à température ambiante pendant 24h (**EXP V-8**).

La solution d'argile Bentonite hydrophile sans traitement présente des agrégats de tailles plus faibles comparés à ceux de la solution de Montmorillonite dans l'eau (Figure V.4 (A)). En outre, après simple agitation à température ambiante, les agrégats d'argile Bentonite sont beaucoup plus minces (Figure V.6 (B)) que les agrégats de Montmorillonite après sonication à l'aide d'un sonificateur (Figure V.4 (B)). Par conséquent, nous avons ensuite introduit ces dispersions aqueuses dans le PVA.

Différents films PVA/argile réalisés à partir de la Montmorillonite non traitée (**EXP V-9**) ou intercalée par la DL-Valine (**EXP V-9Int**), ou de la Bentonite non traitée (**EXP V-10**) ou intercalée par la DL-Valine (**EXP V-10Int**) ont été comparés. Les synthèses contenant les argiles non traitées (**EXP V-9** et **EXP V-10**) ont consisté à disperser l'argile dans l'eau (0,5% en masse) en l'agitant magnétiquement à 80°C pendant 3h puis en la soniquant à l'aide d'un sonificateur pendant 30 min. En parallèle, une solution de PVA dans l'eau (10% en masse) a été préparée à 90°C pendant 30 min. Les deux solutions ont été mélangées (proportion massique PVA : H₂O : argile de 20 : 400 : 1), puis agitées à 90°C pendant 5h et soniquées à l'aide d'un sonificateur entre 15 et 30 min. Les films ont ensuite été formés par enduction centrifuge à 1000 tr.min⁻¹ et traités thermiquement à 100°C pendant 10h. Les préparations contenant les argiles intercalées (**EXP V-9Int** et **EXP V-10Int**) ont été réalisées de la même façon, excepté la dispersion de l'argile dans l'eau, qui a été effectuée à 40°C au lieu de 80°C.

De gros agrégats sont observés sur les films **EXP V-9**, **EXP V-9Int** et **EXP V-10Int** par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure V.7 (A à D)). Seul le film **EXP V-10** présente une morphologie correcte, même si de petits agrégats (de taille inférieure à 5 µm) sont dispersés dans la matrice polymère. Par conséquent, l'intercalation de la Bentonite n'a

pas permis d'améliorer la dispersion de l'argile, les films réalisés à partir de la Bentonite non traitée présentant la meilleure dispersion de l'argile dans le PVA.

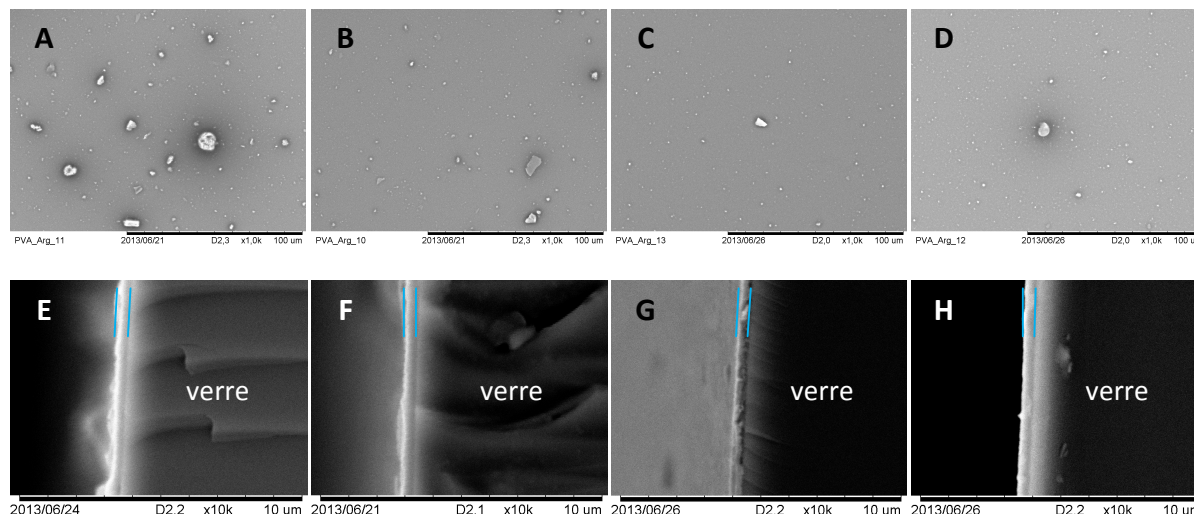


Figure V.7 : Images MEB (BR) en surface et en tranche des films PVA/argile, (A, E) EXP V-9, (B, F) EXP V-9Int, (C, G) EXP V-10 et (D, H) EXP V-10Int.

Les épaisseurs de ces films ont également été estimées à partir des images MEB (Figure V.7 (E à H) et Tableau V.3).

Tableau V.3 : Epaisseurs estimées à partir des images MEB et propriétés optiques des films PVA/argile EXP V-9, EXP V-9Int, EXP V-10 et EXP V-10Int.

Films	Epaisseur (nm)	Transmittance à 400 nm (%)	Gamme de transparence (nm)
EXP V-9	350 - 500	96,5	310 - 1100
EXP V-9Int	350 - 500	97,1	300 - 1100
EXP V-10	350 - 450	97,7	300 - 1100
EXP V-10Int	350 - 550	95,9	300 - 1100

Les films EXP V-9 et EXP V-9Int possèdent une épaisseur comprise entre 350 et 500 nm, les films EXP V-10Int entre 350 et 550 nm. En outre, les films EXP V-10, élaborés à partir de Bentonite non traitée, présentent l'épaisseur la plus homogène, avec une valeur comprise entre 350 et 450 nm sur toute la longueur du film. Ces épaisseurs étant comparables, les transmittances de ces films ont ensuite été comparées et révèlent que tous les films sont transparents (Tableau V.3 et Figure V.8). Cependant, les films EXP V-10 présentent la meilleure transmittance du fait de l'absence d'agrégats de taille supérieure à 5 µm comme cela a été mis en évidence par MEB.

En résumé, la Bentonite non traitée sera employée par la suite pour la formation de films et de membranes hybrides à base de PVA/argile, la méthode de préparation retenue étant décrite dans le paragraphe suivant.

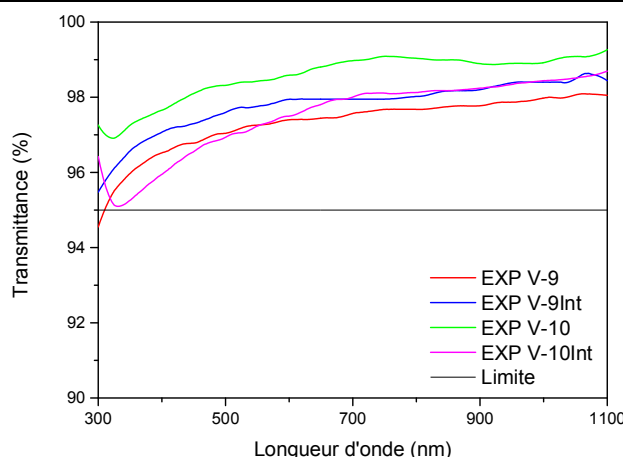


Figure V.8 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/argile EXP V-9, EXP V-9Int, EXP V-10 et EXP V-10Int.

V.1.2.d. Méthode de préparation optimisée des films PVA/argile

L'argile Bentonite (0,3 g) a été dispersée dans l'eau (60 mL) (0,5% en masse) tout d'abord en agitant la solution à 80°C pendant 3h, puis en la soniquant à l'aide d'un sonificateur de 250 W pendant 30 min. En parallèle, une solution de PVA dans l'eau (6 g de PVA solide dans 54 mL d'eau, soit 10% en masse) a été préparée à 90°C pendant 30 min. Les deux solutions ont été mélangées (proportion massique PVA : argile de 20 : 1), puis agitées à 90°C pendant 5h et soniquées à l'aide d'un sonificateur 250 W pendant 15 min. Les films ont ensuite été formés par enduction centrifuge à 1000 tr.min⁻¹ et traités thermiquement à 100°C pendant 10h.

V.1.3. Formation de films PVA/argile/résine terpénique

Une fois la méthode d'obtention des films PVA/argile optimisée, de la résine dermulsène RE 802 a été ajoutée au mélange PVA/argile. Trois conditions opératoires différentes ont été mises en œuvre pour introduire la résine.

V.1.3.a. Influence du mode d'introduction de la résine

La première voie (**EXP V-11**) a consisté à reprendre la synthèse EXP V-10, mais à introduire la résine (40% en masse de dispersion dermulsène RE 802 par rapport à la masse du PVA) lors du mélange des solutions d'argile et de PVA. Le mélange ainsi obtenu a donc été agité à 90°C pendant 5h, puis homogénéisé à l'aide du sonificateur de 250 W pendant 15min. La deuxième voie (**EXP V-12**) reprend également la synthèse EXP V-10, après homogénéisation à l'aide d'un sonificateur de 250 W du mélange PVA/argile, la résine a été ajoutée, puis le mélange PVA/argile/résine dermulsène RE 802 a été agité à température ambiante pendant 30 s avant de le déposer par enduction centrifuge. La troisième voie (**EXP V-13**) est identique à EXP V-12, mis à part que la résine a été préalablement placée dans un bain à ultrasons pendant 60 min avant d'être ajoutée au mélange PVA/argile. Dans tous les cas, les films ont été préparés par dépôt par enduction centrifuge à 1 000 tr.min⁻¹, avant d'être traités thermiquement à 100°C pendant 10h.

Les films EXP V-11 à EXP V-13 ont été analysés par MEB en tranche et en surface afin d'évaluer la dispersion de l'argile dans la matrice PVA/résine dermulsène RE 802 (Figure V.9).

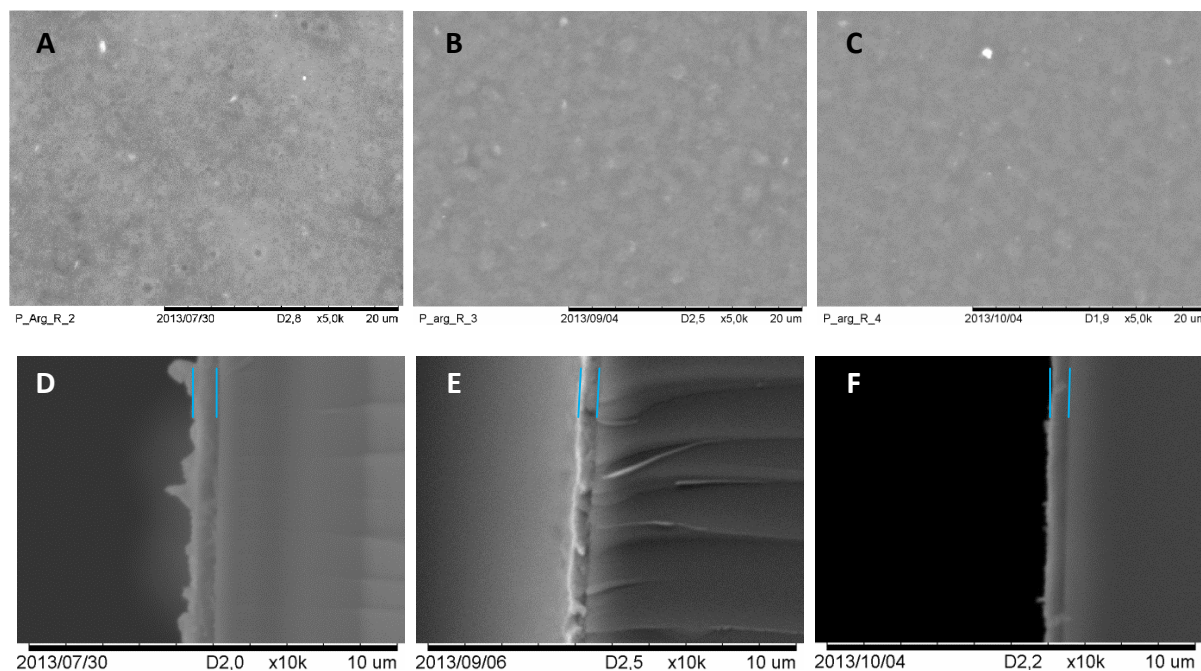


Figure V.9 : Images MEB (BR) en surface et en tranche des films PVA/argile/résine dermulsène RE 802 (A, D) EXP V-11, (B, E) EXP V-12 et (C, F) EXP V-13.

Le film EXP V-11 présente des défauts, ainsi que plusieurs phases du fait de la sonication trop puissante cassant l'émulsion de la résine. Les films EXP V-12 et EXP V-13 présentent également deux phases, mais le film EXP V-13 semble suffisamment homogène pour l'application. Par ailleurs, les films formés ont des épaisseurs différentes : entre 600 et 1 000 nm pour le film EXP V-11, entre 400 et 600 nm pour le film EXP V-12 et entre 500 et 550 nm pour EXP V-13 (Tableau V.4).

Tableau V.4 : Estimations des épaisseurs à partir des images MEB et résultats de la spectroscopie d'absorption UV-visible des films PVA/argile/résine dermulsène RE 802 EXP V-11, EXP V-12 et EXP V-13.

Films	Epaisseur (nm)	Transmittance à 400 nm (%)	Gamme de transparence (nm)
EXP V-11	600 - 1000	80,8	-
EXP V-12	400 - 600	84,5	765 - 1100
EXP V-13	500 - 550	90,1	560 - 1100

Aucun film n'est transparent entre 400 et 1100 nm (Tableau V.4 et Figure V.10). Les films EXP V-11 diffusent fortement la lumière car ils sont épais et très inhomogènes. La transparence des films EXP V-12 est meilleure mais ces films diffusent encore la lumière. Les films EXP V-13 sont les plus transparents des trois types de films, même s'ils sont transparents seulement entre 560 et 1100 nm.

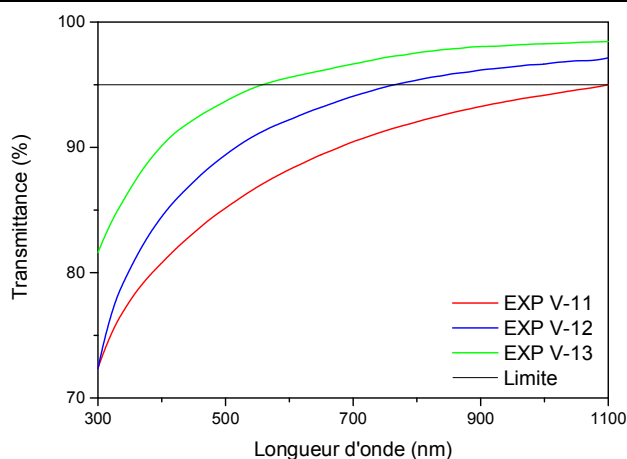


Figure V.10 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA/argile/résine dermulsène RE 802 EXP V-11, EXP V-12 et EXP V-13.

En résumé, la sonication préalable de la dispersion aqueuse de la résine dans un bain d'ultrasons avant de l'ajouter au mélange PVA/argile s'est avérée la meilleure solution pour obtenir des films les plus homogènes.

V.1.3.b. Méthode de préparation optimisée des films PVA/argile/résine terpénique

Parallèlement à la préparation de la solution PVA/argile selon les conditions décrites au § V.1.2.d, la résine dermulsène RE 802 ou DP 1227 (2,4 g) a été placée dans un bain à ultrasons pendant 70 à 90 min. La résine terpénique en dispersion aqueuse a ensuite été ajoutée à la solution de PVA/argile avec les proportions massiques PVA : argile : résine dermulsène de 100 : 5 : 40, puis le mélange ainsi obtenu a été agité pendant 30 s, avant d'être déposé sur des substrats en verre par la technique d'enduction centrifuge à 1 000 tr.min^{-1} pendant 30 s. Les films PVA/argile/résine terpénique ont ensuite été traités thermiquement à 100°C pendant 10h.

V.2. Préparation de films et de membranes PVA/argile/résine via la méthode optimisée

Des films et des membranes PVA/argile, PVA/argile/résine dermulsène RE 802 et PVA/argile/résine dermulsène DP 1227 nommés respectivement **PA**, **PAR** et **PAD27** ont ensuite été élaborés à partir des solutions et des méthodes optimisées décrites en V.1.2.d et V.1.3.b. Afin de déterminer la reproductibilité de ces méthodes d'élaboration, trois batchs de ces films ou membranes ont été réalisés.

V.2.1. Formation des films PVA/argile/résine terpénique

L'observation par MEB (BR) de la tranche des films issus de chaque batch a permis de confirmer leur formation et d'évaluer leur épaisseur (Figure V.11 et Tableau V.5). Ces épaisseurs ont été déterminées plus précisément par profilométrie avant et après exposition des différents films aux UVB ($\lambda = 312 \text{ nm}$) pendant 15h (Tableau V.5).

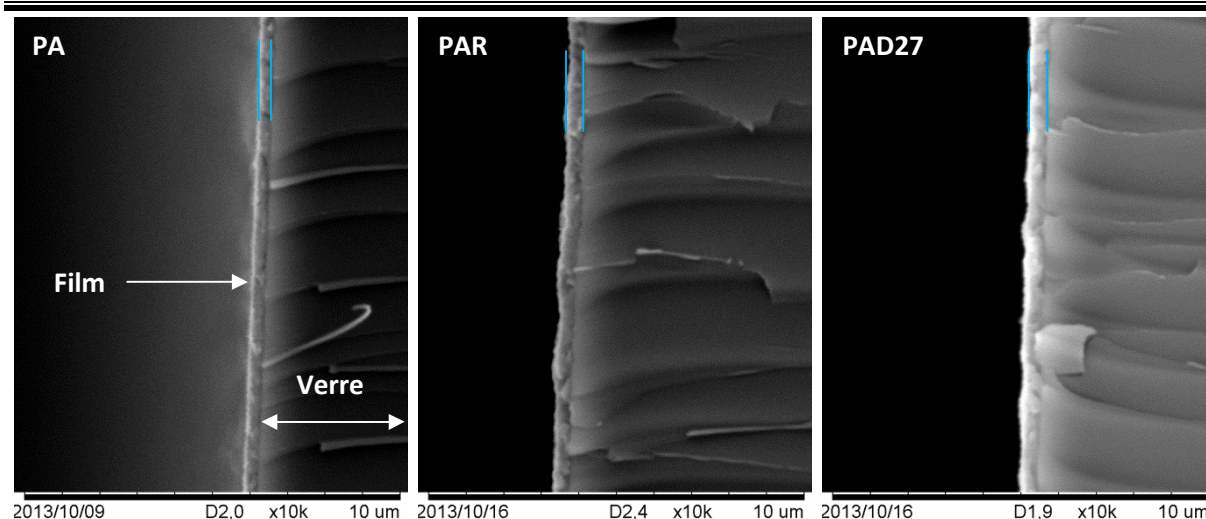


Figure V.11 : Images MEB (BR) de la tranche des films PA, PAR et PAD27 déposés sur des substrats en verre par la technique d'enduction centrifuge à 1 000 tr.min⁻¹.

Tableau V.5 : Epaisseurs minimales et maximales mesurées par MEB (BR) et épaisseurs moyennes calculées par profilométrie des films PVA, PA, PAR et PAD27 exposés ou non aux UV (15 h à 312 nm). Moyennes calculées sur 3 batchs.

	MEB	PROFILOMETRIE	
	Non exposés aux UV	Non exposés aux UV	Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312 \text{ nm}$)
PVA	350 - 450	380 ± 25	380 ± 30
PA	300 - 400	400 ± 40	400 ± 40
PAR	400 - 550	510 ± 45	515 ± 40
PAD27	350 - 450	500 ± 50	495 ± 30

En ajoutant de l'argile dans le PVA, l'épaisseur des films reste aux alentours de 400 nm. En revanche, l'ajout de la résine terpénique et de l'argile au PVA, conduit à une augmentation de l'épaisseur jusqu'à 500 nm. En outre, les écarts-types ne dépassent pas 10%, ce qui prouve la reproductibilité de la méthode pour élaborer des films d'épaisseur constante. Après exposition de ces films aux UVB pendant 15h, les épaisseurs des films restent inchangées. Ces films résistent donc au rayonnement UVB.

V.2.2. Formation des membranes PVA/argile/résine terpénique

Des membranes PA ont été conçues en ajoutant 5 ou 7 mL de solution précurseur PVA/argile, obtenue selon la méthode décrite en V.1.2.d, dans des boîtes de pétri (9,8 cm de diamètre). Par ailleurs, des membranes PAR et PAD27 ont été formées à partir de 7 mL de solution PVA/argile/résine, obtenue selon la méthode décrite en V.1.3.b, dans les mêmes boîtes de pétri. Le solvant a ensuite été évaporé à température ambiante pendant une nuit, puis les membranes ont été décollées des boîtes de pétri. Toutes ces membranes ont finalement été traitées thermiquement dans une étuve à 60°C pendant 24h. Les membranes formées sont peu opaques, les inscriptions placées sous ces membranes étant facilement

lisibles (Figure V.12). Ces résultats sont en accord avec ceux décrits par Mallakpour *et coll.* pour des membranes transparentes contenant 5 à 15% d'argile dans le PVA.⁷



Figure V.12 : Photographies des membranes PA, PAR et PAD27 réalisées dans des boîtes de pétri en verre de 9,8 cm de diamètre.

Les épaisseurs des membranes PA, PAR et PAD27 ont été évaluées à l'aide d'un micromètre et sont pour un même volume de solution (7 mL) de 31, 47 et 41 μm respectivement (Tableau V.6). Par ailleurs, bien que la méthode d'élaboration des membranes soit assez rudimentaire, leur épaisseur est relativement constante, les écarts-types relatifs calculés étant inférieurs à 15%.

Tableau V.6 : Epaisseurs moyennes des membranes PVA, PA, PAR et PAD27 mesurées à l'aide d'un micromètre.

Membranes	Epaisseur (μm)	Ecart-type relatif
PVA	$35,4 \pm 8,1$	23%
PA (5 mL)	$20,0 \pm 1,8$	9%
PA (7 mL)	$30,9 \pm 2,3$	8%
PAR	$47,4 \pm 6,8$	15%
PAD27	$40,7 \pm 5,6$	14%

V.2.3. Morphologie des films et dispersion de l'argile dans la matrice organique

Les morphologies des films PA, PAR et PAD27 ont été tout d'abord déterminées par MEB basse résolution (BR) (Figure V.13).

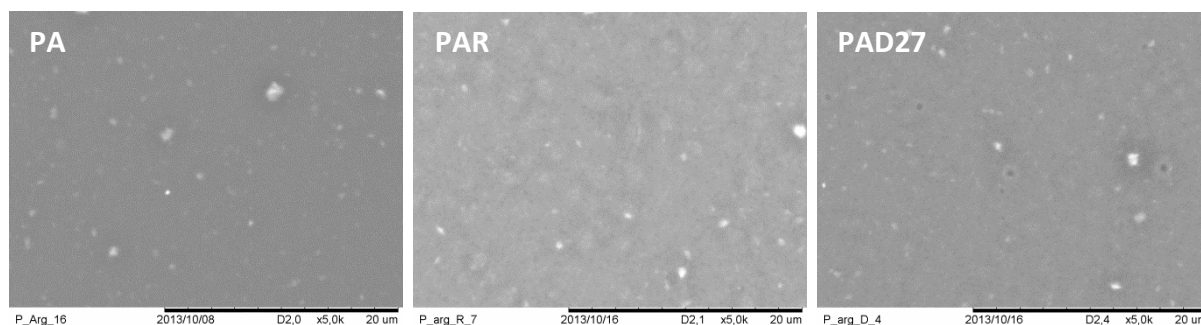


Figure V.13 : Images MEB (BR) des films PA, PAR et PAD27.

Bien que quelques agrégats d'argile de taille inférieure à 2 μm soient observables dans les trois films, l'argile semble correctement dispersée dans la matrice organique, comme précédemment rapporté dans la bibliographie pour des films PVA/Cloisite modifiée.⁷ Les films PAR et PAD27 présentent deux phases liées à la présence supplémentaire de résine terpénique. Des défauts (trous noirs) sont également observables dans les films PAD27. Ces agrégats ont aussi été observés par MEB haute résolution (HR) (Figure V.14), cependant ils sont présents en faible quantité. En revanche, les défauts ont été observés dans les films PAR et non dans les films PAD27. A plus fort grandissement, ces défauts peuvent être attribués soit à des crevasses peu profondes, soit à des sphéroïdes de résine dermulène RE 802. Par ailleurs, les lamelles blanches observées sont probablement des feuillet de Bentonite exfoliés ou intercalés par le PVA ou la résine, ce type de lamelles étant très souvent rapporté en microscopie électronique en transmission dans la bibliographie pour des matériaux hybrides à base d'argile.^{7,14,16,19}

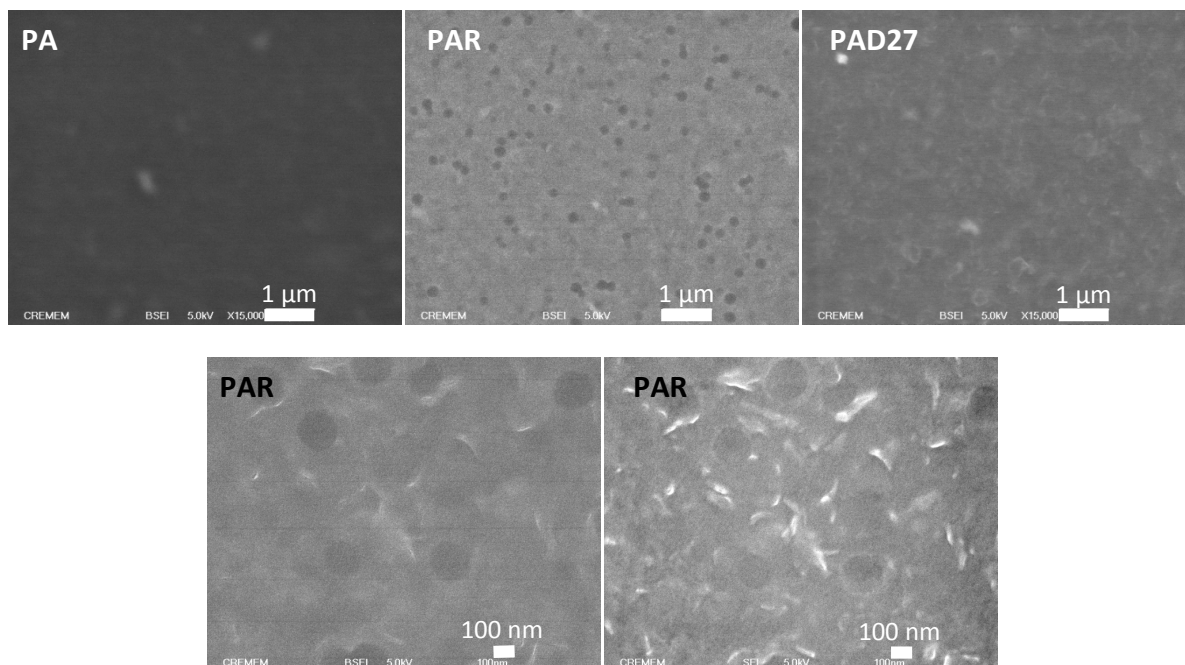


Figure V.14 : Images MEB (HR) rétrodiffusées (BSEI) et secondaires (SEI) des films multicouches PA, PAR et PAD27.

Les analyses par microanalyse-X à dispersion en énergie (EDX) réalisées sur ces films ont permis de détecter les éléments Si, C et O, mais également Al en petite quantité. Les cartographies des éléments C, O et Si montrent que le silicium est bien dispersé dans la matrice organique quelque soit le film étudié à l'échelle microscopique (Figure V.15 et Annexe V-1).

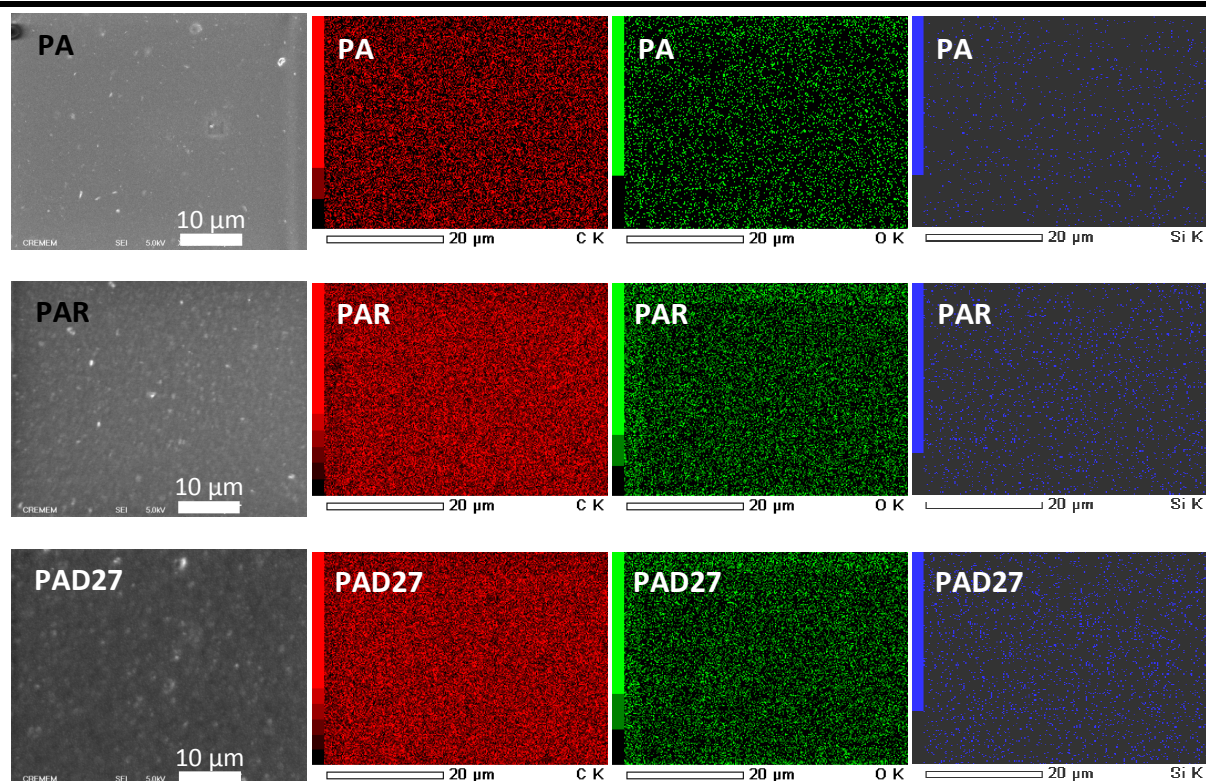


Figure V.15 : Images MEB (HR) secondaires et cartographies des éléments carbone (rouge), oxygène (vert) et silicium (bleu) des films PA, PAR et PAD27.

V.3. Composition chimique des films et des membranes PVA/argile/résine terpénique

Des analyses de spectroscopies XPS, FTIR et RMN solide MAS, ainsi qu'une analyse élémentaire ont permis de déterminer plus précisément la composition des films et des membranes PA, PAR et PAD27.

V.3.1. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les pourcentages atomiques moyens des éléments composant les films PA, PAR et PAD27 ont été déterminés d'une part à partir de quatre mesures réalisées en quatre points distincts de la surface et, d'autre part, en profondeur après un décapage de 30 s (Tableau V.7 et Figure V.16).

Les photoélectrons issus des niveaux de cœur du carbone (C 1s, 285 eV), de l'oxygène (O 1s, 532 eV), et du silicium (Si 2p, 103 eV), et en plus faible quantité, des niveaux de cœur du magnésium (Mg 1s, 1304 eV), du sodium (Na 1s, 1071 eV) et du calcium (Ca 2p, 347 eV) ont été détectés dans les trois films étudiés. Le carbone est l'élément majoritaire des films PA, PAR et PAD27 avec des pourcentages atomiques en surface de 71%, 77% et 77% respectivement, du fait de sa présence dans le PVA et la résine. L'oxygène étant un élément constituant le PVA, la résine et l'argile Bentonite, il est le deuxième élément majoritaire avec des pourcentages atomiques de 27%, 19% et 20% dans les films PA, PAR et PAD27 respectivement. Le silicium, présent dans l'argile, a été détecté en plus faible proportion avec des teneurs de 1,6%, 2,7% et 2,1% pour les films PA, PAR et PAD27 respectivement.

Quant au calcium et au sodium, les pourcentages atomiques sont inférieurs à 0,5%, car ils peuvent soit être présents dans l'espace inter-feuillets des argiles, soit provenir de contaminations extérieures (calcium), ou d'impuretés issues de la voie d'obtention du PVA commercial (sodium). Malgré l'absence de magnésium dans l'argile Bentonite hydrophile (Nanoclay PGV de Nanocor®) de formule $H_2Al_2O_6Si$, les traces de magnésium pourraient toutefois provenir de la Bentonite, car le magnésium est un élément qui constitue de nombreuses argiles. En revanche, l'élément aluminium aurait dû être retrouvé avec des pourcentages doubles comparés à ceux du silicium. Une analyse en profondeur (par décapage) a donc été réalisée sur les trois films pour vérifier la présence ou non d'aluminium. Les pourcentages atomiques de carbone (entre 77 et 79%), d'oxygène (entre 18 et 20%) et de silicium (entre 1,4 et 1,7%) sont quasiment les mêmes qu'en surface. En revanche, l'aluminium a bien été détecté en profondeur avec des pourcentages atomiques de 0,7, 0,5 et 0,6% pour les films PA, PAR et PAD27. Cet élément est en quantité moins importante qu'attendu, mais provient de la Bentonite. Le magnésium, le calcium et le sodium sont également présents en profondeur avec des pourcentages atomiques toujours inférieurs à 0,5%. Ces analyses ont permis également d'observer que les films PAR et PAD27 possèdent les mêmes pourcentages atomiques et de confirmer la présence de la Bentonite dans une matrice organique.

Tableau V.7 : Pourcentages atomiques moyens des éléments présents dans les films PA, PAR et PAD27 déterminés par XPS.

Atome	PA		PAR		PAD27	
	Surface	Décapage	Surface	Décapage	Surface	Décapage
C	71,3 ± 1,5	77	77,3 ± 1,9	79	77,2 ± 2,5	79,1
O	26,7 ± 1,7	20	19,3 ± 2,5	18,5	20,0 ± 2,9	18,1
Si	1,6 ± 0,3	1,7	2,7 ± 0,7	1,4	2,1 ± 0,5	1,5
Al	-	0,7	-	0,5	-	0,6
Mg	< 0,05	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	0,1
Ca	0,1 ± 0,1	0,2	0,3 ± 0,1	0,3	0,2 ± 0,1	0,2
Na	0,2 ± 0,1	0,3	0,3 ± 0,3	0,3	0,3 ± 0,1	0,4

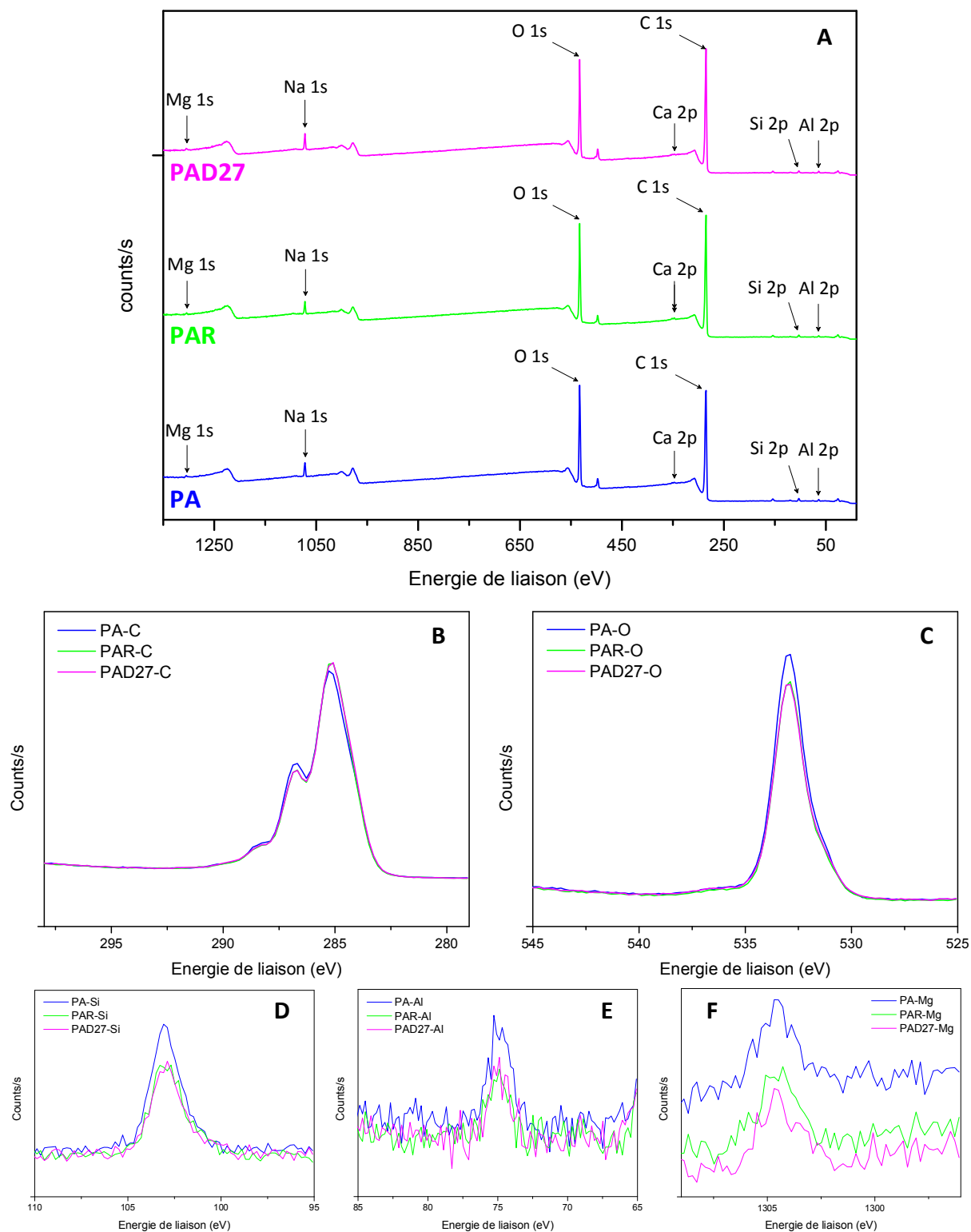


Figure V.16 : Analyses XPS des films PA, PAR et PAD27. (A) Spectres entiers (découpage), (B) niveau de cœur C 1s, (C) niveau de cœur O 1s, (D) niveau de cœur Si 2p, (E) niveau de cœur Al 2p et (F) niveau de cœur Mg 1s.

V.3.2. Analyse élémentaire

L'élément aluminium n'ayant été détecté par XPS qu'en très faible quantité dans les films, des analyses élémentaires de l'argile Bentonite, ainsi que des membranes PAR et PAD27 ont été réalisées pour déterminer les proportions massiques des éléments les

constituants. Les rapports atomiques Si/Al de chaque échantillon ont ensuite été calculés (Tableau V.8).

Tableau V.8 : Pourcentages massiques (% mass.) des éléments silicium, aluminium et carbone et rapports atomiques (R. atom.) Si/Al, Al/Al et C/Al dans la Bentonite ou dans les membranes PAR et PAD27.

Echantillons	% mass. Si	R. atom. Si/Al	% mass. Al	R. atom. Al/Al	% mass. C	R. atom. C/Al
Bentonite	24,72%	2,94	8,07%	1	< 0,10%	< 0,03
PAR	1,08%	2,16	0,48%	1	52,85%	247
PAD	1,08%	1,96	0,53%	1	52,69%	224

Ainsi, bien que la formule de la bentonite soit $H_2Al_2O_6Si$, l'argile utilisée possède un rapport atomique Si/Al de 2,94 au lieu de 0,5. Finalement, la formule classique de la Montmorillonite $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ avec $x=3$ serait la plus appropriée pour expliquer l'analyse élémentaire.²⁸ Ce résultat permet d'expliquer les pourcentages atomiques faibles en aluminium retrouvés dans les films PAR et PAD27 par spectroscopie XPS. En effet, les rapports atomiques Si/Al calculés pour les membranes PAR et PAD27 à partir de ces analyses élémentaires sont respectivement de 2,16 et 1,96. Ainsi, au lieu d'avoir deux fois plus d'atomes d'aluminium que d'atomes de silicium, l'argile utilisée possède deux fois plus d'atomes de silicium que d'aluminium. Ces analyses permettent également de montrer que les membranes PAR et PAD27 présentent les mêmes pourcentages massiques, ce qui indique que leurs compositions sont comparables.

V.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouge FTIR des membranes PA, PAR et PAD27 ont été comparés aux spectres des membranes PVA, de l'argile Bentonite et des résines dermulsène RE 802 et DP 1227 (Figure V.17). Quelque soit le batch étudié, les spectres FTIR de chaque type de film étaient identiques.

Les spectres des membranes PVA et des résines dermulsène ont été décrits et commentés dans le chapitre III. Les spectres des membranes PA, PAR et PAD27 présentent des résonances à 2940 ($\nu_{CH_2}^{as}$), 2925 ($\nu_{CH_2}^s$) et 2850 cm^{-1} (ν_{CH}) liées aux vibrations d'élongation des groupements CH_2 et CH du PVA et des résines dermulsène RE 802 ou DP 1227. Des résonances à 1460 (δ_{CH_2}) et 1339 cm^{-1} (δ_{CH_2}) attribuées aux vibrations de déformation des groupements CH_2 du PVA et de la résine sont également observées.²⁰ Les résonances des groupements hydroxyles du PVA correspondent au massif large entre 3000 et 3500 cm^{-1} (ν_{OH}) et la résonance attribuée à la cristallisation du PVA est présente à 1143 cm^{-1} .^{13,20} La résonance retrouvée à 1572 cm^{-1} (ν_{COO}) est attribuée à la vibration d'élongation de COO^- des résidus acétates du PVA. Ces résidus acétates sont également responsables de la résonance à 1713 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) attribuée à la vibration d'élongation de $C=O$ détectée dans le spectre de la membrane PA. Les résonances vers 1090 (ν_{C-O} et $\nu_{Si-O-Si}^{as}$), à 917 (δ_{CH_2}

et δ_{AlOH}) et à 852 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$ et δ_{AlOH}) sont attribuées d'une part à la vibration d'élongation de C—O,¹⁶ de déformation de CH_2 et d'élongation de C—C du PVA respectivement, et d'autre part, à la vibration d'élongation de $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ^{14,16} et aux vibrations de déformation des groupements AlOH de la Bentonite¹³. L'argile est également détectée avec les résonances dues aux vibrations d'élongation de $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ et de déformation de Si—O—Al et Si—O—Si à 1028 ($\nu_{\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv}^{\text{as}}$), 526 ($\delta_{\text{Si}-\text{O}-\text{Al}}$) et 464 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$) respectivement.^{9,14} Les résonances attribuées seulement aux résines dermulsène sont présentes sur les spectres des membranes PAR et PAD27 à 1731 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) et 1238 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$) et sont dues respectivement aux vibrations d'élongation de C=O et C—O. Ces données FTIR confirment donc la présence de PVA et d'argile dans les membranes PA, PAR et PAD27, ainsi que des résines dermulsène dans les membranes PAR et PAD27. A ce stade, il mérite d'être souligné que la résonance observée à 3625 cm^{-1} (ν_{AlOH} et ν_{SiOH}) dans la Bentonite n'a pas été détectée dans les membranes hybrides PA, PAR et PAD27. Comme proposé par Sirousazar *et coll.*, l'interaction entre les groupements OH du PVA et ceux de l'argile pourrait être à l'origine du déplacement de cette bande vers les basses énergies, cette bande étant alors masquée par la bande large observée entre 3000 et 3500 cm^{-1} attribuée aux groupements hydroxyles du PVA et de l'eau.¹⁶

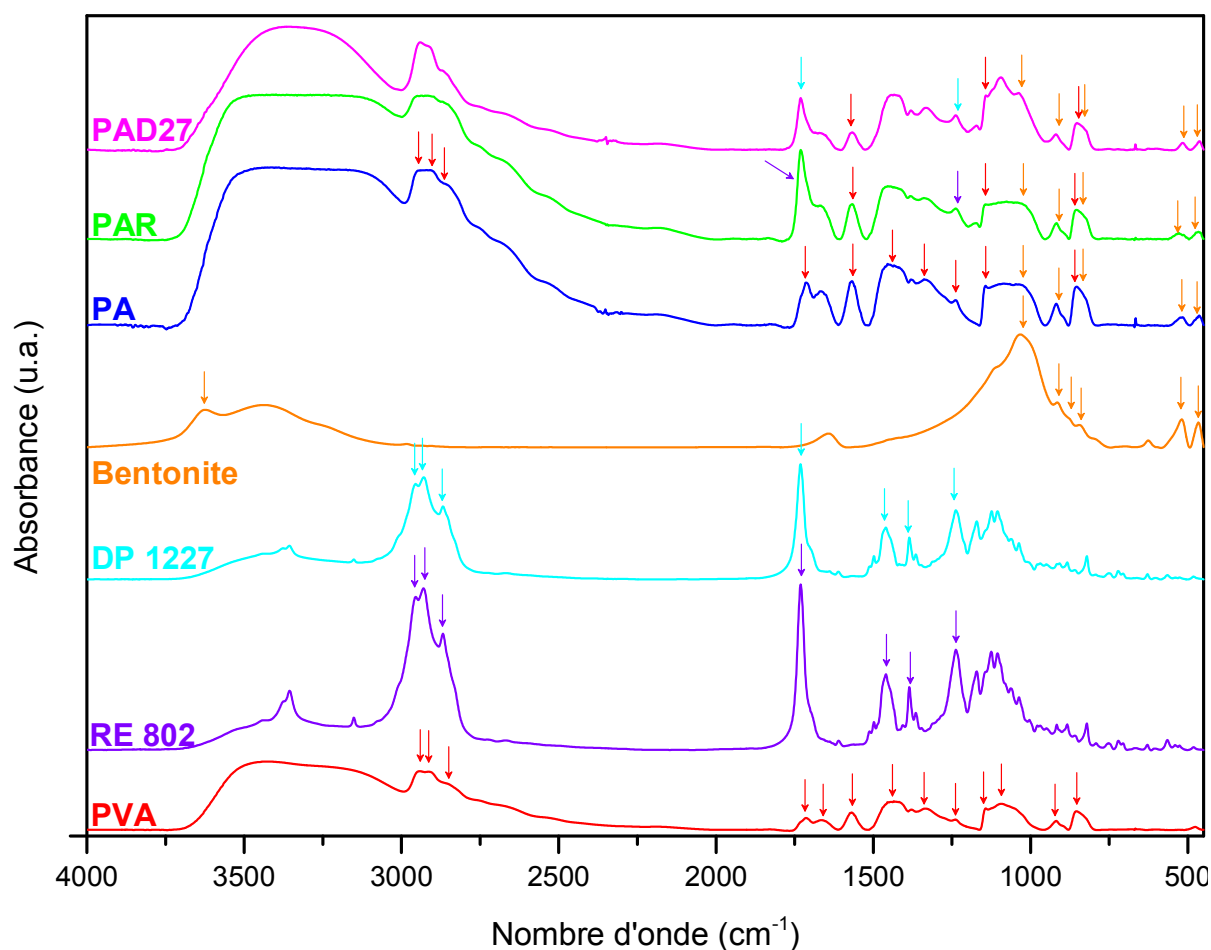


Figure V.17 : Spectres FTIR des membranes PVA, PA, PAR et PAD27, des résines dermulsène RE 802 et dermulsène DP 1227 et de l'argile Bentonite.

V.3.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique (RMN solide MAS)

Afin de confirmer la composition chimique des membranes PA, PAR et PAD27 et de déterminer l'environnement de l'élément silicium dans l'argile Bentonite, des analyses RMN du solide MAS ^{13}C et ^{29}Si ont été effectuées (Figure V.18).

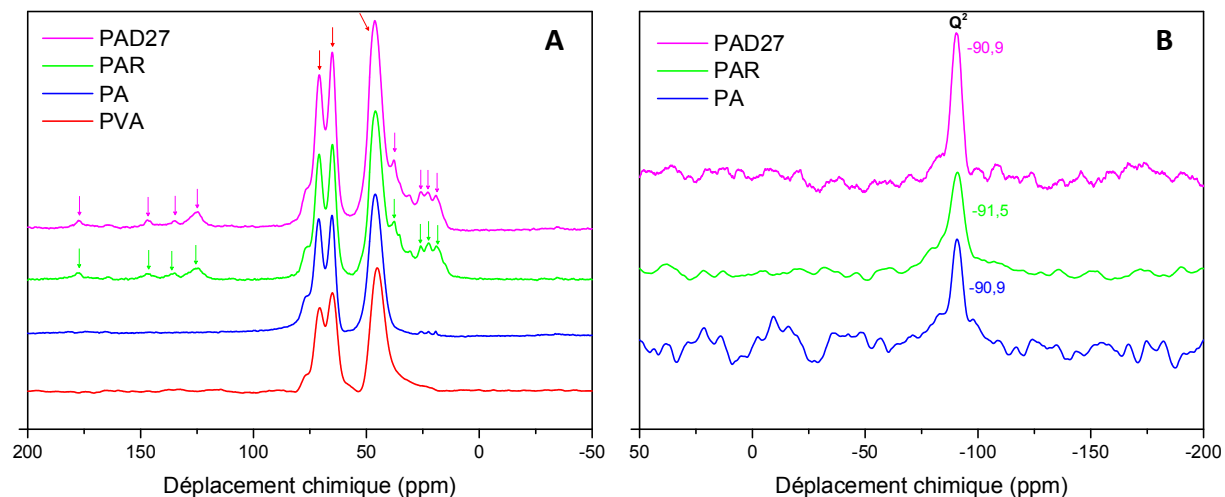


Figure V.18 : Spectres RMN solide MAS (A) ^{13}C et (B) ^{29}Si des membranes PVA, PA, PAR et PAD27.

Les membranes PA, PAR et PAD27 présentent toutes les résonances caractéristiques du PVA. Ainsi, la résonance attribuée au carbone de CH_2 du PVA est retrouvée à 46 ppm et celles dues au carbone de COH à 65 et 71 ppm. Dans les membranes PAR et PAD27, des résonances supplémentaires ont été détectées à 19, 23, 26, 38, 125, 135, 147 et 178 ppm et sont liées à la présence des résines terpéniques. La nature exacte des résines n'étant pas connue, les signaux les plus blindés à 19, 23, 26 et 38 ppm ont été attribués aux carbones de groupements CH_2 et CH de chaînes aliphatiques, tandis que les signaux à 125, 135 et 147 ppm sont caractéristiques de carbones insaturés de noyaux aromatiques ou de fonctions alcènes. Enfin, la résonance la plus déblindée à 178 ppm peut être attribuée sans ambiguïté au carbone du carbonyle de la fonction ester des résines.

Les spectres RMN du solide MAS ^{29}Si des membranes PA, PAR et PAD27 sont similaires. La présence de résine dans les membranes ne modifie donc pas la nature de l'argile. La résonance principale a été détectée à -91 ppm, ce qui est caractéristique d'un site de type Q^2 et a été attribué au site $\text{Si}(\text{OAl})$ de la couche de tétraèdres de la Bentonite. Cette valeur est en bon accord avec les données RMN MAS ^{29}Si rapportées dans la bibliographie pour la Montmorillonite Na^+ qui indiquent la présence d'une résonance unique à -93,9 ppm.²¹

V.3.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X ont ensuite été réalisées sur les films PVA, PA, PAR et PAD27 (Figure V.19), afin de déterminer si l'argile a été intercalée par le PVA.

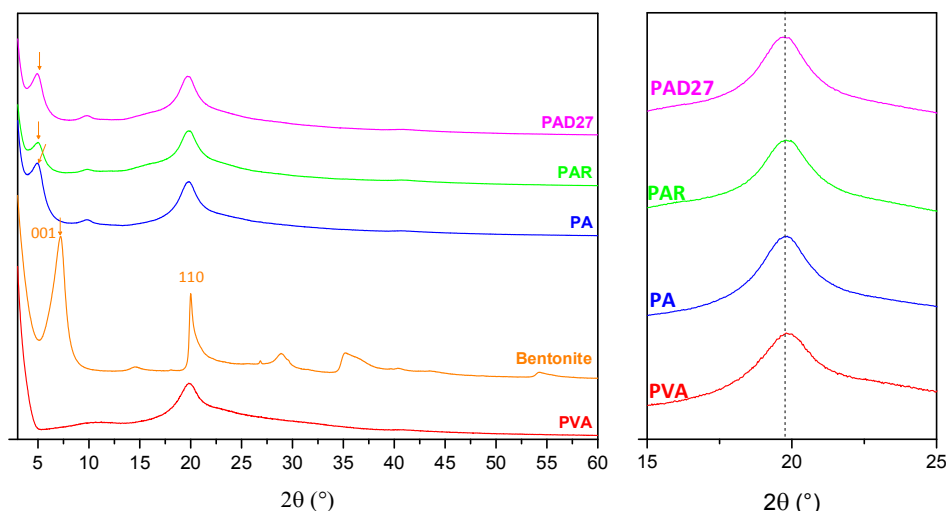


Figure V.19 : Diffractogrammes des films PVA, PA, PAR et PAD27 et de l'argile Bentonite.

Tout d'abord le film PVA présente une raie large vers $2\theta = 20^\circ$ liée à la superposition des raies de diffraction (100), (10-1), (101) et (200) du PVA.^{14,22,23} Cette raie est retrouvée dans les films PA, PAR et PAD27, ce qui confirme la présence de PVA dans ces films. L'introduction de l'argile dans le PVA conduit à l'apparition d'une raie de diffraction supplémentaire vers $2\theta = 5^\circ$, cette raie étant aussi observée dans les films hybrides PAR et PAD27. D'après le diffractogramme de la Bentonite, ce pic peut être attribué à la raie (001) de la Bentonite. A partir de cette raie, l'espace inter-feuillets a été estimé à 1,76 nm pour les films hybrides (Tableau V.9). Par conséquent, l'espace inter-feuillets dans la Bentonite étant de 1,22 nm, l'augmentation de cette distance traduit l'intercalation du PVA entre les feuillets de l'argile. Ces résultats en bon accord avec différents travaux parus sur des films PVA/argile,^{7,13,16,17,24} démontrent ainsi la bonne dispersion de l'argile dans les matrices organiques.

Tableau V.9 : Raie (001) et espace inter-feuillets des argiles dans les films PA, PAR et PAD27 et de la poudre de Bentonite et raie (10-1) du PVA dans les films PVA, PA, PAR et PAD27. Moyennes réalisées sur 3 batchs.

Echantillon	Raie (001) de la Bentonite		Raie (10-1) du PVA	
	2θ (°)	d_{001} (nm)	2θ (°)	d_{10-1} (nm)
PVA	-	-	19,861	0,446
Bentonite	7,230	1,222	-	-
PA	5,006	1,764	19,813	0,448
PAR	5,009	1,763	19,748	0,449
PAD27	4,996	1,767	19,744	0,449

Ainsi en exploitant les travaux de Zhang et coll., nous pouvons démontrer qu'une seule chaîne PVA est intercalée entre les feuillets d'argile.¹³ En effet, en postulant que l'épaisseur d'un feuillet est de 0,96 nm, que la longueur de la liaison hydrogène entre le PVA et l'argile est de 0,13 nm et que la hauteur de la chaîne PVA est de 0,36 nm, nous obtenons

une distance minimum de 1,58 nm pour l'intercalation d'une seule chaîne PVA et une distance minimale de 1,94 nm pour l'intercalation de deux chaînes PVA. L'espace inter-feuillets étant de 1,76 nm pour les films PA, PAR et PAD27, cela traduit l'intercalation d'une seule chaîne PVA entre les feuillets.¹³ Avec nos propres calculs, nous avons estimé la hauteur d'une chaîne PVA (rayon de van der Waals compris) entre 0,47 nm et 0,54 nm (Annexe V-2). Par conséquent, un espace inter-feuillets compris entre 1,43 et 1,50 nm est nécessaire pour intercaler une chaîne de PVA et un espace compris entre 1,90 et 2,04 nm pour intercaler deux chaînes PVA. A partir de nos calculs, nous concluons également qu'une seule chaîne PVA a été intercalée entre les feuillets de l'argile.

Par ailleurs, un léger déplacement de la raie large du PVA a été observé dans nos films PA, PAR et PAD27 avec des angles 2θ respectifs de $19,81^\circ$, $19,75^\circ$ et $19,74^\circ$ contre $19,86^\circ$ pour les films PVA (Tableau V.9). Ce résultat révèle ainsi l'interaction existante entre le PVA et l'argile. Les travaux de Gaume *et coll.* et de Alla *et coll.* ont également rapporté qu'en augmentant la quantité d'argile introduite dans le PVA, la raie (10-1) se déplaçait vers les angles plus faibles.^{14,24}

V.4. Propriétés des films et membranes hybrides PVA/argile/résine terpénique

Les différentes propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène des membranes PA, PAR et PAD27 ont été déterminées afin de d'évaluer leur potentiel pour être utilisée comme encapsulant dans les panneaux photovoltaïques.

V.4.1. Propriétés optiques

La transmittance des films a été déterminée par spectroscopie d'absorption UV-visible entre 300 et 1100 nm pour déterminer la transparence des films avant et après exposition aux UVB ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h, les films minces étant considérés transparents lorsque la transmittance est supérieure ou égale à 95 % entre 400 et 900 nm (Figure V.20, Tableau V.10 et Annexe V-3).

Tableau V.10 : Propriétés optiques des films PVA, PA, PAR et PAD27 avant et après exposition aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Moyennes réalisées sur 3 batchs.

Films	Non exposés aux UV			Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312$ nm)		
	Gamme de transparence (>95%, nm)	Transmittance à $\lambda = 400$ nm (%)	Epaisseur (nm)	Gamme de transparence (>95%, nm)	Transmittance à $\lambda = 400$ nm (%)	Epaisseur (nm)
PVA	300 - 1100	99,5	380 ± 25	300 - 1100	99,7	380 ± 30
PA	300 - 1100	98,1	400 ± 40	300 - 1100	98,5	400 ± 40
PAR	645 - 1100	88,0	510 ± 45	580 - 1100	90,1	515 ± 40
PAD27	520 - 1100	91,8	500 ± 50	475 - 1100	92,9	495 ± 30

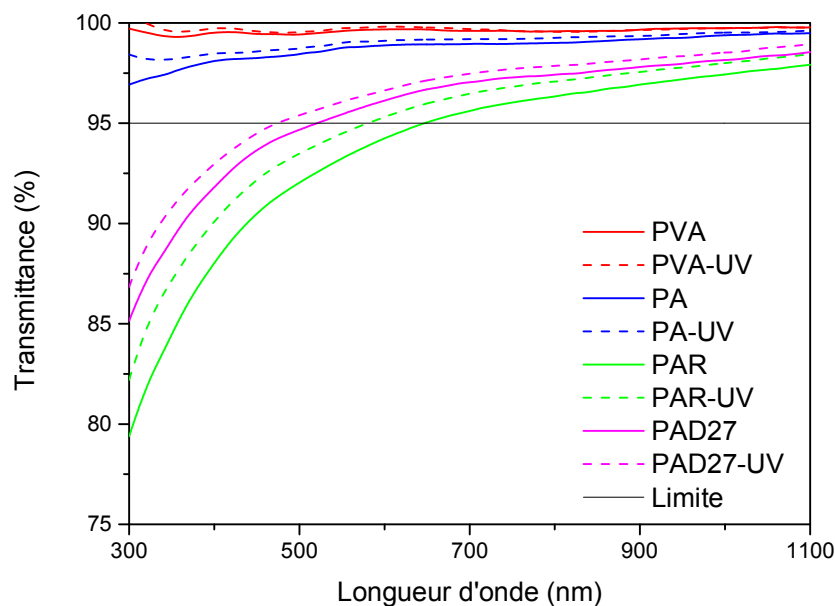


Figure V.20 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA, PA, PAR et PAD27 avant et après exposition aux UV ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h (PVA-UV, PA-UV, PAR-UV et PAD27-UV). Moyennes réalisées sur 3 batchs.

Malgré une légère diffusion de la lumière du fait de l'ajout d'argile dans le PVA, les films PA de 400 nm d'épaisseur sont transparents entre 300 et 1100 nm, leur transmittance étant supérieure à 98% à 400 nm. Ce résultat est en accord avec les données de la bibliographie, qui indiquent que l'incorporation d'argile dans un polymère tel que le PVA augmente légèrement l'absorbance, cette dernière restant proche de celle du polymère seul.^{7,14,23,25} Ceci confirme donc que l'argile est bien dispersée dans le PVA.²³ En revanche, les films PAR et PAD27 diffusent la lumière et sont transparents entre 645 et 1100 nm et entre 520 et 1100 nm, avec une transmittance à 400 nm de 88,0 et 91,8% respectivement. Ces films sont plus opaques car d'une part les épaisseurs sont plus importantes, et d'autre part les résines diffusent la lumière. D'après les tests préliminaires réalisés sur les films PVA/argile/dermulsène RE 802, nous nous attendions à une transmittance supérieure à 95% entre 560 et 1100 nm (Tableau V.4). Cependant, l'utilisation de volumes de solution plus importants n'a apparemment pas permis de disperser complètement l'argile lors de l'étape de sonication avec le sonificateur de 250 W. Ceci pourrait donc être à l'origine de la gamme de transparence plus étroite obtenue pour les films PAR et PAD27.

La transmittance des films exposés aux UVB ($\lambda = 312$ nm) pendant 15h a également été déterminée afin d'observer l'influence des UV sur la transparence des films (Figure V.20 et Tableau V.10). La transmittance reste inchangée après exposition aux UV. Une légère augmentation de la transmittance est néanmoins observée pour les films PA, PAR et PAD27, mais ce phénomène est trop faible pour conclure à une quelconque modification des films par les UV. En résumé, les UVB n'ont pas d'influence significative sur la transparence et l'épaisseur des films.

V.4.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des membranes PA, PAR et PAD27 ont été évaluées par analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG/SM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les courbes ATG-DTG et les résultats de spectroscopie de masse des membranes PA (Annexe V-4) démontrent que malgré l'ajout d'argile, les membranes présentent les trois mêmes étapes de décomposition thermique,²⁴ avec des pertes de masses et des profils m/z similaires à ceux obtenus avec les membranes PVA. Des courbes ATG de films PVA et PVA/argile similaires aux profils de nos courbes ont également été rapportées dans la littérature, la décomposition survenant entre 200 et 500°C^{7,23,24} avec une perte maximale entre 270 et 380°C⁷ ou 225 et 300°C²⁴. L'introduction d'argile ne modifie donc pas la stabilité thermique du PVA sans doute du fait de la quantité d'argile incorporée. En effet, Alla *et coll.* ont montré sur des films PVA/Montmorillonite non réticulés que l'ajout d'argile améliorerait la stabilité thermique pour des proportions massiques argile : PVA inférieures à 4%,²⁴ car les argiles isolent thermiquement et agissent comme des matériaux barrières face aux composés volatils issus de la décomposition de la matrice polymère^{7,23}. Cependant, pour des proportions massiques supérieures à 4%, les films présenteraient une stabilité thermique quasi-identique à celle du PVA.²⁴ Les membranes élaborées dans ce chapitre ayant une proportion massique argile : PVA de 5%, nos résultats sont en accord avec ceux d'Alla *et coll.* Les courbes ATG-DTG et les profils m/z de quelques fragments issus des membranes PAR et PAD27 sont comparables à ceux issus des membranes PA (Figure V.21, Tableau V.11 et Tableau V.12).

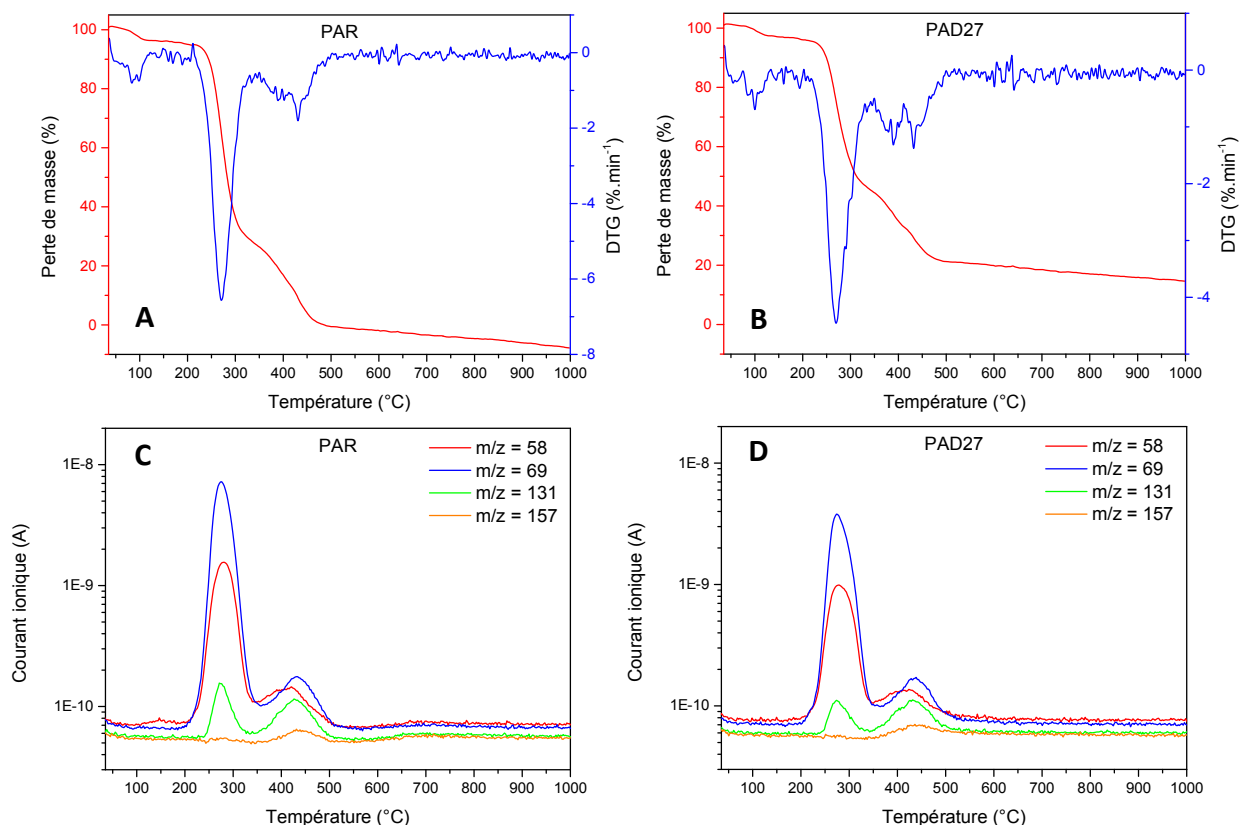


Figure V.21 : (A, B) Courbes ATG-DTG et (C, D) profils m/z en fonction de la température de quelques fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PAR et PAD27 respectivement.

Chapitre V : Synthèse, caractérisation et propriétés barrières de matériaux hybrides PVA/argile/résine terpénique

Tableau V.11 : Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PAR.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 220	5	OH^+ (17), H_2O^+ (18)
II	220 - 335	68	OH^+ (17), H_2O^+ (18), CO_2^+ (22, 44), C_3OH_6^+ (58), C_4OH_5^+ (69), $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{11}^+$ (131), $\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{15}^+$ (143)
III	335 - 1000	36	CO_2^+ (22, 44), C_3OH_6^+ (58), C_4OH_5^+ (69), $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{11}^+$ (131), $\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{15}^+$ (143)

Tableau V.12 : Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PAD27.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 200	5	OH^+ (17), H_2O^+ (18)
II	200 - 340	51	OH^+ (17), H_2O^+ (18), CO_2^+ (22, 44), C_3OH_6^+ (58), C_4OH_5^+ (69), $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{11}^+$ (131), $\text{C}_8\text{O}_3\text{H}_{13}^+$ (157)
III	340 - 1000	30	CO_2^+ (22, 44), C_3OH_6^+ (58), C_4OH_5^+ (69), $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_{11}^+$ (131), $\text{C}_8\text{O}_3\text{H}_{13}^+$ (157)

La pyrolyse des membranes PAR et PAD27 met en jeu trois étapes principales. La perte de masse de 5% s'effectuant à une température inférieure à 200°C est attribuée à la perte de molécules d'eau ($m/z = 17, 18$) adsorbées à la surface des membranes PAR et PAD27 (étape I).^{26,27} La deuxième perte de masse de 68% pour les membranes PAR et de 51% pour les membranes PAD27 a lieu entre 200°C et 340°C environ (étape II). La troisième perte de masse de 36% et de 30% pour respectivement les membranes PAR et PAD27 est observée entre 340 et 1000°C (étape III). Les pertes de masse des étapes II et III sont principalement dues à la décomposition thermique du PVA et à la libération de molécules d'eau et de CO_2 , car les principaux fragments du PVA (m/z entre 44 et 157), de l'eau ($m/z = 17, 18$) et du CO_2 ($m/z = 22, 44$) ont été détectés entre 200 et 500°C.^{25,26,28} Comme dans le cas des membranes décrites au chapitre IV, l'introduction des résines n'a pas permis de détecter des fragments différents dégagés lors de la pyrolyse, ce qui suggère que ces résines se décomposent dans la même gamme de température que le PVA et conduisent à des fragments similaires. Malgré les ajouts de résine et d'argile, les propriétés thermiques des membranes hybrides organique-inorganique sont identiques à celles du PVA. Par ailleurs, les analyses DSC réalisées sur les membranes PA ont conduit à la détection de deux pics endothermiques à 206 et 223°C, tandis que les thermogrammes des membranes PVA présentent un seul pic endothermique à 207°C, confirmant ainsi l'influence de la présence d'argile dans les membranes sur les propriétés thermiques du PVA (Figure V.22). Des résultats similaires ont été également obtenus par Gaume *et coll.* (avec deux pics détectés en DSC à 203°C et à 219°C) et par Sapalidis *et coll.* (deux pics observés à 190 et 210°C

respectivement).¹⁴ Le premier phénomène a été attribué à la fusion du PVA et le second pourrait être lié à l'existence d'une nouvelle phase cristalline induite par la présence de l'argile.^{14,23} En ajoutant de la résine, un pic endothermique à 202°C et un faible épaulement entre 215 et 220°C sont observés dans les membranes PAD27. Ce faible épaulement révèle la perte de la cristallinité de l'argile avec l'introduction de résine dermulsène DP 1227. La nature hybride organique-inorganique des membranes PA et PAD27 a également été confirmée du fait de la perte de cristallinité après quelques séries de montée/descente en température réalisées sur le même échantillon.²³ Enfin, il faut souligner que la transition vitreuse n'a pas été observée dans les membranes PA et PAD27, comme cela avait été décrit dans les travaux de Alla *et coll.*²⁴

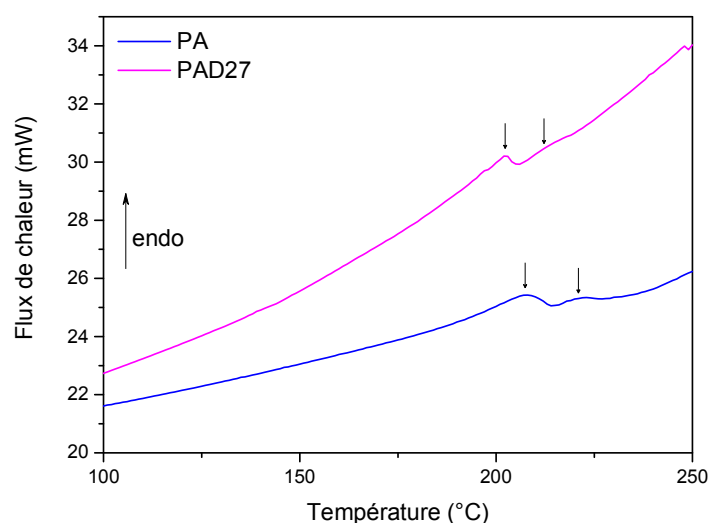


Figure V.22 : Thermogrammes DSC des membranes PA et PAD27.

V.4.3. Propriétés de surface

Les propriétés de surface des films ont été déterminées par goniométrie et par microscopie à force atomique en champ proche (AFM). La première technique d'analyse permet d'évaluer l'énergie de surface des films, tandis que la seconde conduit à la topographie des films (rugosité et homogénéité du matériau).

V.4.3.a. Energie de surface

Les valeurs moyennes des angles de contact que fait l'eau avec les surfaces des films PA, PAR et PAD27, ainsi que les énergies de surface et leurs composantes dispersives et polaires ont été rassemblées dans le Tableau V.13. Les angles de contact que font le diiodométhane et l'éthylène glycol avec les surfaces des films sont fournis en Annexe V-5.

Les surfaces des films PA sont légèrement plus hydrophiles que celles des films PVA, car l'angle de contact avec l'eau est plus faible d'environ de 2°. Ainsi, l'énergie de surface des films PA, i. e. 45,6 mN.m⁻¹, est plus élevée que celle des films PVA, i. e. 44,7 mN.m⁻¹, du fait d'une composante polaire plus élevée. Par conséquent, l'argile rend les films PVA légèrement plus hydrophiles, ce qui a été précédemment rapporté dans la littérature.¹⁴ Les

films PAR et PAD27 ont des comportements différents. En effet, l'angle de contact que fait l'eau avec les surfaces des films PAR est de $65,7^\circ$, valeur plus élevée que celle mesurée pour les films PVA ($59,0^\circ$) et les films PA ($57,3^\circ$), ce qui conduit à une composante dispersive plus élevée, et une composante polaire bien plus faible. Ainsi, les films PAR présentent une énergie de surface plus faible ($41,4 \text{ mN.m}^{-1}$), la résine dermulsène RE 802 diminuant le caractère hydrophile des films PA. Cette tendance est recherchée pour pouvoir utiliser ces membranes comme encapsulant de modules photovoltaïques. En revanche, l'angle que fait l'eau avec les surfaces des films PAD27 de $53,5^\circ$ est l'angle le plus faible des films PVA, PA et PAR. Avec une composante dispersive plus faible et une composante polaire plus élevée, les films PAD27 présentent une énergie de surface comparable à celle des films PA de $45,7 \text{ mN.m}^{-1}$. Ainsi, la résine dermulsène DP 1227 rend légèrement plus hydrophile les surfaces des films PA, mais n'augmente pas l'énergie de surface. Cette différence entre les résines dermulsène peut être liée soit à leur nature, la résine dermulsène DP1227 étant une résine d'ester de glycérine dismuté, soit à la rugosité de surface différente des films PAD27 et PAR.

Tableau V.13 : Angles de contact de l'eau avec les surfaces et énergies de surface avec leurs composantes dispersives et polaires des films PVA, PA, PAR et PAD27 avant et après exposition aux UV ($\lambda = 312 \text{ nm}$) pendant 15h. Moyennes calculées sur 3 batchs.*Moyennes calculées sur 2 batchs.

Non exposés aux UV				
Films	Eau	Composante dispersive (mN.m^{-1})	Composante polaire (mN.m^{-1})	Energie de surface (mN.m^{-1})
PVA*	$59,0 \pm 1,8^\circ$	$25,2 \pm 1,2$	$19,5 \pm 0,9$	$44,7 \pm 0,7$
PA	$57,3 \pm 2,8^\circ$	$25,3 \pm 1,1$	$20,4 \pm 1,7$	$45,6 \pm 1,1$
PAR	$65,7 \pm 4,9^\circ$	$28,1 \pm 1,2$	$13,3 \pm 2,8$	$41,4 \pm 2,2$
PAD27*	$53,5 \pm 5,8^\circ$	$23,4 \pm 1,7$	$22,3 \pm 2,8$	$45,7 \pm 1,6$
Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312 \text{ nm}$)				
Films	Eau	Composante dispersive (mN.m^{-1})	Composante polaire (mN.m^{-1})	Energie de surface (mN.m^{-1})
PVA*	$55,0 \pm 3,3^\circ$	$24,2 \pm 0,9$	$22,6 \pm 2,3$	$46,8 \pm 1,4$
PA	$55,1 \pm 2,1^\circ$	$25,2 \pm 1,2$	$21,9 \pm 1,8$	$47,1 \pm 0,8$
PAR	$40,8 \pm 4,8^\circ$	$23,9 \pm 0,7$	$31,3 \pm 2,6$	$55,2 \pm 2,0$
PAD27*	$47,3 \pm 5,2^\circ$	$24,5 \pm 0,6$	$27,1 \pm 1,9$	$51,6 \pm 1,6$

Les films PA, PAR et PAD27 ont également été exposés aux UV ($\lambda = 312 \text{ nm}$) pendant 15h, les angles de contact et les énergies de surface ont alors été mesurés afin de déterminer l'influence des UVB sur le caractère hydrophile/hydrophobe des films (Tableau V.13 et Figure V.23). L'angle que fait l'eau avec les surfaces des films PA exposés aux UV ont diminué de 2° , cependant compte tenu des écarts-types, cette variation est peu significative. L'énergie de surface des films PA a légèrement augmentée, i. e. $47,1 \text{ mN.m}^{-1}$, du fait d'une composante polaire plus élevée, la composante dispersive restant inchangée. Les films PA sont donc plus hydrophiles après traitement aux UVB. Par ailleurs, l'effet des UVB est

beaucoup plus marqué sur les films hybrides PAR et PAD27. En effet, l'énergie de surface des films PAR passe de $41,7 \text{ mN.m}^{-1}$ à $55,2 \text{ mN.m}^{-1}$ après irradiation UVB du fait d'une forte augmentation de la composante polaire. Bien que moins marquée, une tendance similaire a été observée pour les films PAD27 avec une énergie de surface passant de $45,7$ à $51,6 \text{ mN.m}^{-1}$ du fait d'une valeur de la composante polaire plus élevée. Par conséquent, l'augmentation de l'énergie de surface traduit une modification de surface des films contenant de la résine après traitement aux UVB.

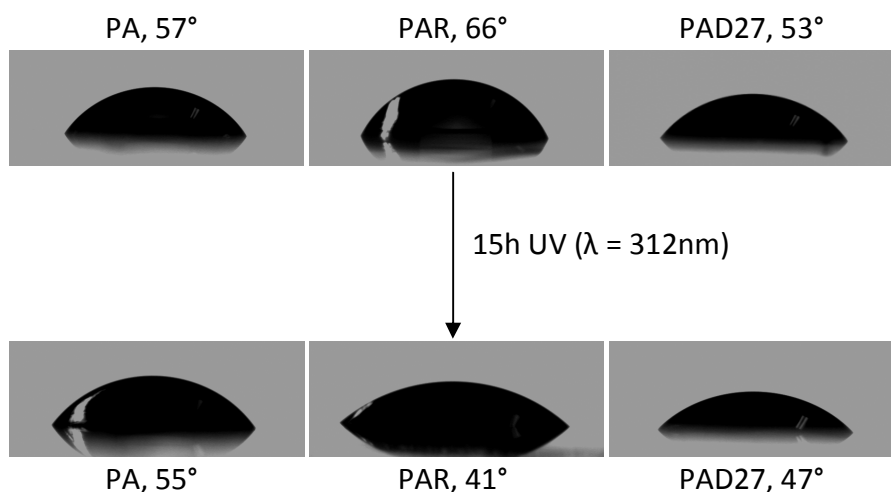


Figure V.23 : Angles de contact que fait une goutte d'eau avec les surfaces des films PA, PAR et PAD27 non exposés et exposés aux UV ($\lambda = 312 \text{ nm}$) pendant 15h.

V.4.3.b. Topographie

La topographie de surface des films PA, PAR et PAD27 a été analysée par microscopie en champ proche (AFM) (Figure V.24).

Les images de hauteur (Figure V.24 (A, B, C)) et les images 3D (Figure V.24 (D, E, F)) permettent d'évaluer la topographie et la rugosité de surface des films PA, PAR et PAD27 respectivement. Les films PA, PAR et PAD27 présentent des rugosités moyennes (Rms) respectives de 23, 29 et 21 nm. Ces rugosités sont beaucoup plus importantes que celle des films PVA, i. e. 0,52 nm, révélant ainsi que l'incorporation d'argile dans le PVA induit une rugosité importante. Le film PA possède une distance « pic-vallée » moyenne de 55 nm et des défauts de hauteur atteignant 420 nm qui peuvent être associés à la présence d'agrégats d'argiles dans le film (Figure V.24 (A, D)). Gaume *et coll.* ont décrit une tendance similaire dans leurs travaux, avec une rugosité Rms passant de 2 nm pour des films de PVA à 20 nm pour des films PVA/Montmorillonite (proportion massique 100 : 5).^{14,28} Le film PAR de rugosité plus élevée présente une distance « pic-vallée » moyenne de 80 nm et une distance maximale de 250 nm (Figure V.24(B, E)). Des défauts de hauteur inférieure à 100 nm et une crevasse d'environ 75 nm de profondeur sont observés sur le profil du film PAR (Figure V.24 (H)). Cette rugosité augmentée pourrait expliquer l'énergie de surface plus faible de ces films. Le film PAD27, ayant une rugosité légèrement plus faible que les films PA, possède une distance « pic-vallée » moyenne élevée de 140 nm et une distance maximale de 230 nm

(Figure V.24(C, F)). Des défauts de hauteur inférieure à 120 nm et quelques crevasses de profondeur inférieure à 50 nm sont identifiés sur le profil du film (Figure V.24 (I)). La rugosité de surface plus faible des films PAD27 pourrait expliquer leur caractère plus hydrophile observé par goniométrie. En résumé, l'incorporation d'argile est principalement à l'origine de l'augmentation de la rugosité des films, les résines ayant une influence moins marquée sur la rugosité que dans le cas des membranes décrites aux chapitres III et IV.

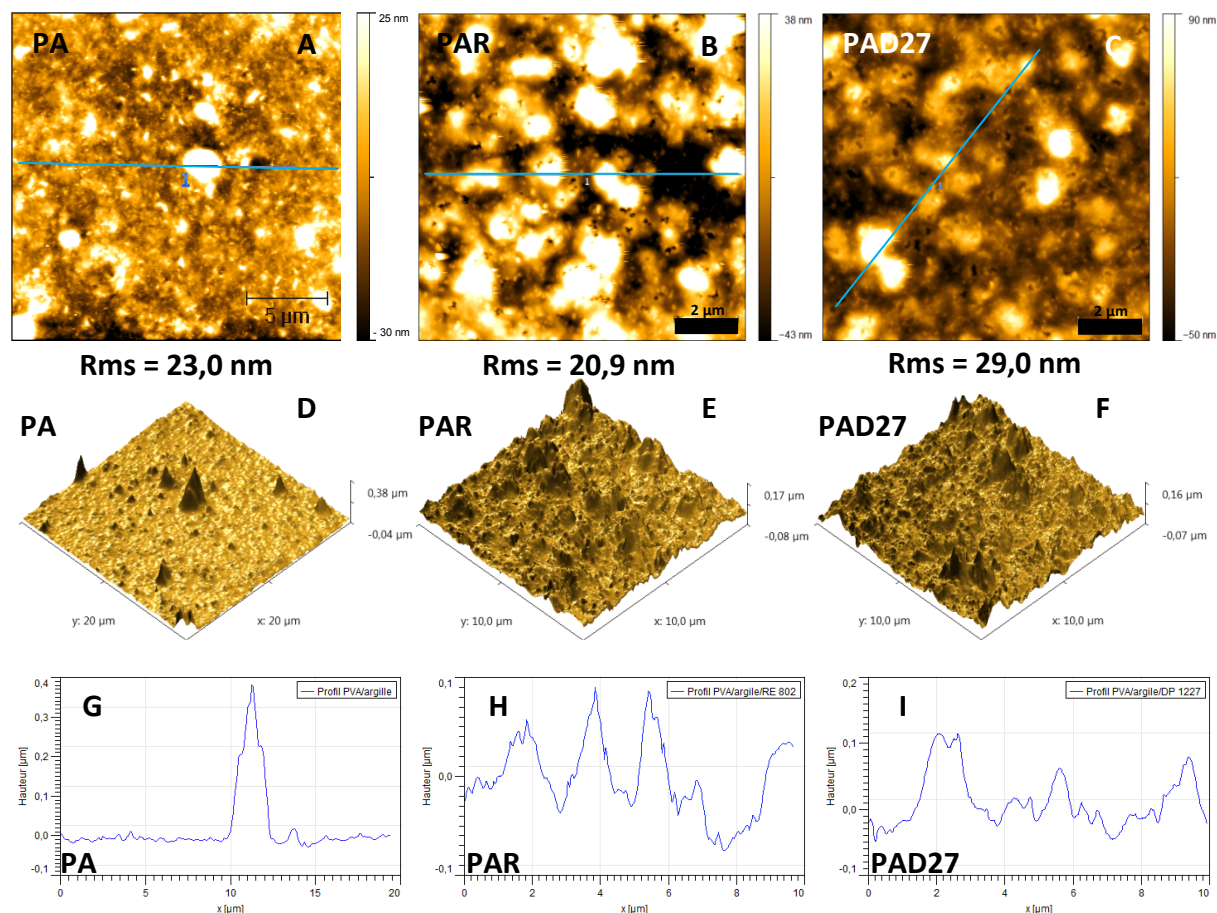


Figure V.24 : Images AFM. (A, B, C) Images de hauteur des films PA (400 nm d'épaisseur), PAR (510 nm d'épaisseur) et PAD27 (500 nm d'épaisseur) respectivement ; (D, E, F) images 3D des films PA, PAR et PAD27 respectivement ; (G, H, I) profils de la surface des films PA, PAR et PAD27 respectivement suivant la ligne bleue de l'image (A, B, C) respectivement.

V.4.4. Propriétés barrières

Les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène ont été évaluées et les résultats correspondants sont exposés et décrits dans les paragraphes suivants.

V.4.4.a. Propriétés barrières à la vapeur d'eau

Les perméabilités à la vapeur d'eau des membranes PA, PAR et PAD27 ont été déterminées dans des conditions dites « tropicales » (38°C et 90% HR) (Tableau V.14 et Annexe V-6).

Tableau V.14 : Moyennes des perméabilités à la vapeur d'eau des côtés recto et verso des membranes PA, PAR et PAD27 mesurées à 38°C et 90% HR, déterminées à partir de mesures réalisées pendant 24h. Etude réalisée sur 3 batches.

	$\delta \text{ (g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$ côté recto	$\delta \text{ (g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$ côté verso	Moyenne recto/verso
PVA	$5,5.10^{-6} \pm 1,1.10^{-6}$	$5,3.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$5,4.10^{-6} \pm 0,8.10^{-6}$
PA	$3,3.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$3,3.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$	$3,3.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$
PAR	$4,9.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$	$4,7.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,8.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$
PAD27	$4,2.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$
EVA Solarezo			$3,6.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$

Les membranes PA sont perméables à la vapeur d'eau dans ces conditions, car la masse d'eau ayant traversé les membranes et ayant été piégée par le CaCl_2 augmente au cours du temps. Ces membranes présentent les mêmes perméabilités des côtés recto et verso et une perméabilité moyenne de $3,3.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Les membranes PA sont plus imperméables à la vapeur d'eau que les membranes PVA et les films encapsulants réticulés d'EVA qu'utilise Solarezo. Ainsi l'ajout d'argile dans la matrice PVA a permis d'obtenir des membranes suffisamment imperméables à la vapeur d'eau pour une utilisation comme encapsulant. Cette amélioration des propriétés barrières à la vapeur d'eau avec l'ajout d'argile dans le PVA a précédemment été rapportée par Gaume *et coll.* avec un facteur de 7 entre les perméabilités de leurs membranes PVA et PVA/Montmorillonite Na^+ (PVA : argile de 100 : 5).¹⁴ La même tendance a également été rapportée par Kokabi *et coll.*¹⁷ Avec l'ajout de résine terpénique dans les membranes hybrides PVA/argile, le débit d'eau traversant la membrane était plus élevé (Figure V.25), ce qui a conduit à des perméabilités moyennes à la vapeur d'eau plus importantes.

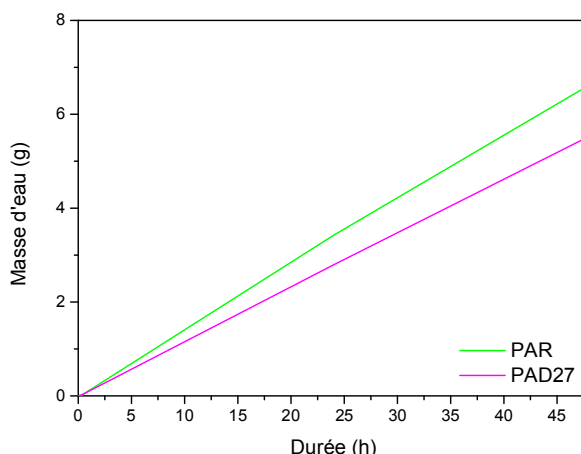


Figure V.25 : Evolution moyenne au cours du temps de la prise en masse d'eau ayant traversé ou traversant une membrane PAR ou une membrane PAD27 placées du côté verso.

Les membranes PAR possèdent des perméabilités à la vapeur d'eau similaires entre les côtés recto et verso de $4,9.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et $4,7.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ respectivement. La

perméabilité moyenne est donc de $4,8.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Les membranes PAD27 présentent des perméabilités recto et verso quasi-identiques de $4,2.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et $4,1.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ respectivement. La perméabilité moyenne de $4,1.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6} \text{ g.j}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ des membranes PAD27 est plus faible que celle des membranes PVA et PAR et est proche de celle de l'EVA utilisé par Solarezo. L'existence d'une interaction entre l'argile et les résines pourrait expliquer l'augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau des films contenant de la résine. Cependant, les perméabilités des membranes PAR et PAD27 étant proches de celle des encapsulants à base d'EVA, ces membranes sont potentiellement intéressantes pour être utilisées comme encapsulants dans les panneaux photovoltaïques. Enfin, il mérite d'être souligné que ces perméabilités à l'eau sont difficilement comparables à celles rapportées par Gaume *et coll.* d'une part, et Kokabi *et coll.*, d'autre part. En effet, les unités utilisées et leurs conditions de mesure sont différentes de celles utilisées dans nos travaux, ce qui ne nous a pas permis de discuter plus en détails les valeurs obtenues.

V.4.4.b. Propriétés barrières à l'oxygène

Les propriétés barrières à l'oxygène des membranes PA et PAD27 ont été déterminées en mesurant le taux de transmission à l'oxygène à 23°C et 0% d'humidité relative (Tableau V.15 et Annexe V-7).

Tableau V.15 : Perméabilités à l'oxygène des membranes PVA, PA et PAD27 à 23°C et 0% d'humidité relative.

Membranes	Taux de transmission à l'oxygène ($\text{cm}^3.\mu\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)
PVA	$0,63 \pm 0,19$
PA	$0,65 \pm 0,24$
PAD27	$0,97 \pm 0,58$

La perméabilité très faible des membranes PA à l'oxygène est comparable à celle des membranes PVA avec une moyenne de $0,65 \pm 0,24 \text{ cm}^3.\mu\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, ce qui implique que les membranes PA ont de très bonnes propriétés barrières à l'oxygène dans ces conditions. Les perméabilités mesurées par Gaume *et coll.* et par Sapalidis *et coll.* démontrent que l'ajout d'argile dans leurs membranes PVA permet de diminuer la perméabilité à l'oxygène de celles-ci.^{14,23} Ainsi, Gaume *et coll.* ont obtenu des perméabilités de 25,4 et de 10,5 $\text{cm}^3.\mu\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ pour leurs membranes PVA et PVA/argile (proportion massique 100 : 5) respectivement.¹⁴ En incorporant dans la matrice PVA/argile de la résine terpénique dermulsène DP 1227, les films sont légèrement plus perméables avec une perméabilité moyenne de $0,97 \pm 0,58 \text{ cm}^3.\mu\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, cependant en égard aux écarts-types élevés, il est difficile de tirer des conclusions définitives quant à l'effet de l'ajout de résine sur la perméabilité à l'oxygène. Ainsi, que ce soit l'ajout d'argile ou l'ajout de résine dans la matrice PVA, la perméabilité à l'oxygène est restée inchangée comparée à la perméabilité des membranes PVA. Enfin, les membranes PA et PAD27 présentent de meilleures

propriétés barrières à l'oxygène comparées à celles des polymères usuels employés comme emballages barrières, 15-250 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour le PVDC (chlorure de polyvinylidène), 4-60 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour l'EVOH (copolymère éthylène-alcool vinylique) et 52 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour le PA (polyamide) amorphe.²⁹

V.5. Conclusion

En résumé, la Bentonite s'est avérée être une excellente charge minérale pour élaborer des membranes hybrides organique-inorganique à base de PVA, d'argile et de résine terpénique, présentant de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Tout d'abord, les membranes PVA/argile se sont révélées plus performantes que les encapsulants EVA en tant que matériaux barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Par ailleurs, après optimisation de la formulation de la solution PVA/argile/résine terpénique et mise en évidence de l'intercalation d'une chaîne PVA entre les feuillets d'argile, des films et des membranes peu opaques, ayant des propriétés barrières à l'oxygène excellentes et ayant des propriétés barrières à la vapeur d'eau proches de celles des encapsulants à base d'EVA ont été obtenues. En outre, ces films hybrides sont stables thermiquement sous air jusqu'à 200°C. De plus, ces membranes hybrides PVA/argile/résine terpénique aux propriétés proches des encapsulants actuels sont partiellement bio-sourcées, ce qui constitue une avancée dans le domaine du développement d'une chimie durable.

V.6. Références Bibliographiques

- ¹ Zaarei, D.; Sarabi, A. A.; Sharif, F.; Kassiriha, S. M. Structure, Properties and Corrosion Resistivity of Polymeric Nanocomposite Coatings Based on Layered Silicates. *J. Coat. Technol. Res.*, **2008**, *5*, 241-249.
- ² Sirousazar, M.; Kokabi, M.; Hassan, Z. M.; Bahramian, A. R. Dehydration Kinetics of Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Hydrogels Containing Na-Montmorillonite Nanoclay. *Sci. Iran.*, **2011**, *18*, 780-784.
- ³ Zhu, J.; Wilkie, C. A. Intercalation Compounds and Clay Nanocomposites. In *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*. Kickelbick, G., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2007, Chap. 4.
- ⁴ Zhou, C. H.; Keeling, J. Fundamental and Applied Research on Clay Minerals: From Climate and Environment to Nanotechnology. *Appl. Clay Sci.*, **2013**, *74*, 3-9.
- ⁵ Galimberti, M. Rubber Clay Nanocomposites. In *Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications*. Boczkowska, A., Ed.; InTech, 2012.
- ⁶ Fu, Y.-T.; Heinz, H. Cleavage Energy of Alkylammonium-Modified Montmorillonite and Relation to Exfoliation in Nanocomposites: Influence of Cation Density, Head Group Structure, and Chain Length. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1595-1605.
- ⁷ Mallakpour, S.; Moslemi, S. Dispersion of Chiral Amino Acid Organomodified Cloisite Na⁺ in Poly(vinyl alcohol) Matrix for Designing of Novel Bionanocomposite Films. *Prog. Org. Coat.*, **2012**, *74*, 8-13.
- ⁸ Bishop, J. L.; Murad, E. Characterization of Minerals and Biochemical Markers on Mars: a Raman and IR Spectroscopic Study of Montmorillonite. *J. Raman Spectrosc.*, **2004**, *35*, 480-486.
- ⁹ Bukka, K.; Miller, J. D.; Shabtai, J. FTIR Study of Deuterated Montmorillonites: Structural Features Relevant to Pillared Clay Stability. *Clays Clay Miner.*, **1992**, *40*, 92-102.
- ¹⁰ Han, B.; Cheng, A.; Ji, G.; Wu, S.; Shen, J. Effect of Organophilic Montmorillonite on Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 2536-2542.
- ¹¹ Wang, H.-W.; Chang, K.-C.; Yeh, J.-M.; Liou, S.-J. Synthesis and Dielectric Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposite Materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 1368-1373.
- ¹² Lee, W.-F.; Chen, Y.-C. Effect of Bentonite on the Physical Properties and Drug-Release Behavior of Poly(AA-co-PEGMEA)/Bentonite Nanocomposite Hydrogels for Mucoadhesive. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *91*, 2934-2941.
- ¹³ Zhang, Z.; Liao, L.; Xia, Z.; Li, C. Montmorillonite-carbon Nanocomposites with Nanosheet and Nanotube Structure: Preparation, Characterization and Structure Evolution. *Appl. Clay Sci.*, **2012**, *55*, 75-82.

- ¹⁴ Gaume, J.; Taviot-Gueho, C.; Cros, S.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Optimization of PVA Clay Nanocomposite for Ultra-barrier Multilayer Encapsulation of Organic Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, *99*, 240-249.
- ¹⁵ Sengwa, R. J.; Choudary, S.; Sankhla, S. Dielectric Properties of Montmorillonite Clay Filled Poly(vinyl alcohol)/Poly(ethylene oxide) Blend Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, **2010**, *70*, 1621-1627.
- ¹⁶ Sirousazar, M.; Kokabi, M.; Hassan, Z. M.; Bahramian, A. R. Mineral Kaolinite Clay for Preparation of Nanocomposite Hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *125*, E122-E130.
- ¹⁷ Kokabi, M.; Sirousazar, M.; Hassan, Z. M. PVA-clay Nanocomposite Hydrogels for Wound Dressing. *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 773-781.
- ¹⁸ <http://www.sigmaaldrich.com>
- ¹⁹ Sirousazar, M.; Kokabi, M.; Hassan, Z. M.; Bahramian, A. R. Dehydration Kinetics of Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Hydrogels Containing Na-montmorillonite Nanoclay. *Sci. Iran.*, **2011**, *18*, 780-784.
- ²⁰ Shehap, A. M. Thermal and Spectroscopic Studies of Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxy Methyl Cellulose Blends. *Egypt. J. Solids*, **2008**, *31*, 75-91.
- ²¹ Malla, P.B.; Komarneni, S. Properties and Characterization of Al₂O₃ and SiO₂-TiO₂ Pillared Saponite. *Clays Clay Miner.*, **1993**, *41*, 472-483.
- ²² Bunn, C. W. Crystal Structure of Polyvinyl Alcohol, *Nature*, **1948**, *161*, 929-930.
- ²³ Sapalidis, A. A.; Katsaros, F. K.; Kanellopoulos, N. K. PVA/Montmorillonite Nanocomposites: Development and Properties. In *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*; Cuppoletti, J., Ed.; In Tech, 2011, Chap 2, 29-50.
- ²⁴ Alla, S. G. A.; El-Din, H. M. N.; El-Naggar, A. W. M. Electron Beam Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *102*, 1129-1138.
- ²⁵ Morlat-Thérias, S.; Fanton, E.; Gardette, J.-L.; Dintcheva, N. T.; La Mantia, F. P.; Malatesta, V. Photochemical Stabilization of Linear Low-density Polyethylene/Clay Nanocomposites: Towards Durable Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2008**, *93*, 1776-1780.
- ²⁶ Yang, C.-C.; Li, Y. J.; Liou, T.-H. Preparation of Novel Poly(vinyl alcohol)/SiO₂ Nanocomposite Membranes by a Sol-gel Process and their Application on Alkaline DMFCs. *Desalination*, **2011**, *276*, 366-372.
- ²⁷ Qiao, J.; Fu, J.; Lin, R.; Ma, J.; Liu, J. Alkaline Solid Polymer Electrolyte Membranes Based on Structurally Modified PVA/PVP with Improved Alkali Stability. *Polymer*, **2010**, *51*, 4850-4859.

²⁸ Gaume, J.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Influence of Nanoclays on the Photochemical Behaviour of Poly(vinyl alcohol). *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, 97, 488-495.

²⁹ Chomon, P. L'Emballage Souple dans l'Agro-alimentaire. In *Emballages Magazine*; Grardel, P.-E, Ed.: Paris, 1992.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de concevoir un encapsulant hybride organique-inorganique à base de résine terpénique, de le caractériser et d'évaluer ses propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières. Nous devons élaborer un encapsulant devant répondre à plusieurs critères : transparence, stabilité thermique, hydrophobie, propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Du fait de son caractère filmogène, de sa transparence, de sa non-toxicité et de sa biodégradabilité, l'alcool polyvinylique (PVA) a été retenu comme polymère pour les formulations. Trois approches ont été étudiées pour élaborer des matériaux hybrides organique-inorganique incluant deux résines terpéniques différentes (dermulsène RE 802 et DP 1227).

La première approche a consisté à synthétiser des silicates in situ dans l'alcool polyvinylique. A partir de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et en présence d'un agent réticulant (GPTMS), des films et des membranes contenant des silicates réticulés au PVA ont été formés. Les conditions de formulation ont été optimisées pour obtenir des films PVA/silicates et PVA/silicates/résine terpénique réguliers et transparents. Des films hybrides PVA/silicates/résines dermulsène réguliers, d'épaisseur comprise entre 550 et 575 nm, ont été obtenus avec la technique de dépôt par enduction centrifuge. Des membranes hybrides peu opaques d'épaisseur comprise entre 25 et 35 μm ont également été préparées. La dispersion homogène des silicates dans la matrice organique a été confirmée par la microanalyse-X à dispersion en énergie (EDX). La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide (RMN) ont indiqué que les films hybrides contiennent de la résine, des silicates et du PVA, avec des silicates existant sous leurs formes les plus condensées et présents en quantité non négligeable (pourcentage atomique Si = 11 - 12 %).

Dans la seconde approche, des nanoparticules de silice préformées ont été intégrées dans une matrice PVA/résine terpénique. Des particules sphériques de silice pure de 155 nm de diamètre et des particules sphériques de silice hybride $\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ont été synthétisées via la méthode de « Stöber » à partir de TEOS et de vinyltriéthoxysilane (VTES) respectivement, puis elles ont été introduites dans la matrice PVA/résine terpénique. Des films hybrides avec une bonne dispersion des nanoparticules de silice ont été élaborés avec succès, mais les diamètres importants de ces particules n'ont pas permis d'obtenir des films hybrides transparents. Afin, d'améliorer la transparence, des nanoparticules sphériques de silice microporeuses de 34 nm de diamètre ($\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$) ont été synthétisées par microémulsion inverse dans le cyclohexane. Les conditions de la formulation des films PVA/ $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ /résine terpénique ont été variées jusqu'à former des films transparents dans la gamme du visible. Par la technique de dépôt par enduction centrifuge, des films PVA/silice/dermulsène RE 802 et PVA/silice/dermulsène DP 1227 de 400 nm d'épaisseur ont été formés sur des substrats en verre. Malgré l'optimisation des paramètres, des agrégats contenant jusqu'à 20 nanoparticules ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB), cependant les microanalyses EDX confirment que ces agrégats de silice sont bien dispersés dans les

films hybrides. Des membranes hybrides organique-inorganique peu opaques de 42 μm d'épaisseur ont également été formées et caractérisées. Les analyses XPS, FTIR et RMN du solide MAS ^{13}C de ces films ou membranes PVA/silice/résine terpénique ont permis de confirmer la présence du PVA, de la résine terpénique et des nanoparticules de silice, avec notamment une proportion atomique de l'élément Si comprise entre 3 et 4%.

La dernière approche a consisté à remplacer les silicates ou la silice par des argiles naturelles. Pour éviter les phénomènes d'agrégation, deux argiles, la Montmorillonite et la Bentonite, ont été intercalées avec succès en intercalant entre leurs feuillets la forme protonée de l'acide aminé DL-Valine, les distances passant après intercalation de 1,42 à 1,44 nm et de 1,22 à 1,38 nm respectivement pour la Montmorillonite et la Bentonite. Néanmoins, la Bentonite non modifiée a finalement été choisie pour être incorporée dans la matrice organique, car elle présentait les plus petits agrégats et les meilleures transmittances. La dispersion de l'argile dans l'eau et la formulation des films PVA/argile/résine terpénique ont été optimisées jusqu'à obtenir des films PVA/argile transparents entre 300 et 1100 nm et des films PVA/argile/résine terpénique transparents entre 560 et 1100 nm. Des films PVA/argile/résine dermulsène RE 802 et PVA/argile/résine dermulsène DP 1227 de 500 nm d'épaisseur ont été obtenus par enduction centrifuge. Des membranes PVA/argile/dermulsène RE 802 et PVA/argile/dermulsène DP 1227 peu opaques d'épaisseur de 47 et 41 μm respectivement ont également pu être formées. Les analyses MEB et DRX ont révélé que le PVA est intercalé entre les feuillets de l'argile, ce qui conduit à une bonne dispersion de l'argile dans la matrice organique, comme l'ont montrée les cartographies EDX. Les analyses élémentaires, XPS, RMN et FTIR ont permis de confirmer la présence du PVA, de l'argile et des résines terpéniques dans les membranes hybrides, avec des pourcentages atomiques de l'élément Si compris entre 1,6% et 2,7% et de l'élément Al d'environ 0,6%.

Une fois leurs conditions d'élaboration optimisées et leur composition chimique validée, les propriétés optiques, thermiques, de surface et barrières des différents types de membranes et films hybrides ont été déterminées à l'aide d'un ensemble de techniques d'analyse. Les propriétés de chaque type de matériaux hybrides sont comparées dans le Tableau comparatif 1 et les meilleurs systèmes pour chacune d'entre elles sont discutés ci-dessous.

Conclusion générale

Tableau comparatif 1 : Tableau comparatif des approches 1, 2 et 3. Prop. mass. exp. = proportion massique expérimentale ; CM = charge minérale ; % atom. = pourcentage atomique ; T = transmittance ; T° inflexion max. = Température inflexion maximale ; Rms = rugosité moyenne. PS = PVA/silicates, PSR = PVA/silicates/résine RE 802, PSD27 = PVA/silicates/résine DP 1227, PNS = PVA/silice, PNSR = PVA/silice/résine RE 802, PNSD27 = PVA/silice/résine DP 1227, PA = PVA/argile, PAR = PVA/argile/résine RE 802 et PAD27 = PVA/argile/résine DP 1227 ; *proportion maximale PVA : silicates + GPTMS : résine.

Propriétés/ conditions	PVA	Approche 1 (Silicates)			Approche 2 (Nanoparticules de silice)			Approche 3 (Argiles)		
		PS	PSR	PSD27	PNS	PNSR	PNSD27	PA	PAR	PAD27
Prop. mass. exp. PVA : CM : R	100% PVA	1 : 1 *1 : 0,54	1 : 1 : 0,4 *1 : 0,54 : 0,4	1 : 1 : 0,4 *1 : 0,54 : 0,4	1 : 0,05	1 : 0,05 : 0,4	1 : 0,05 : 0,4	1 : 0,05	1 : 0,05 : 0,4	1 : 0,05 : 0,4
% atom. Si	0	Non. dét.	11,1	11,7	Non. dét.	3,4	3,5	1,6	2,7	2,1
Epaisseur des films (nm)	380	570	575	550	420	400	390	400	510	500
T à 400 nm (%)	99,5	99,5	96,9	96,3	97,2	90,4	91,6	98,1	88,0	91,8
Gamme de transparence (nm)	300 - 1100	300 - 1100	325 - 1100	340 - 1100	300 - 1100	610 - 1100	555 - 1100	300 - 1100	645 - 1100	520 - 1100
Etape II de décomposition (°C) (T° inflexion max.)	200 - 335 (271)	225 - 575 (283/344/427)	225 - 375 (335)	225 - 375 (340)	210 - 360 (273)	220 - 380 (280)	210 - 360 (273)	210 - 350 (270)	220 - 335 (271)	200 - 340 (270)
Cristallisation	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Energie de surface (mN.m⁻¹)	44,7	43,7	39,1	38,3	46,2	53,5	53,7	45,6	41,4	45,7
Rms (nm)	0,52	0,47	20,0	30,1	31,0	36,2	48,2	23,0	20,9	29,0
Perméabilité à H₂O (38°C, 90%HR) (g.j⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹)	5,4.10 ⁻⁶	4,6.10 ⁻⁶	4,6.10 ⁻⁶	4,3.10 ⁻⁶	4,1.10 ⁻⁶	4,6.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻⁶	3,3.10 ⁻⁶	4,8.10 ⁻⁶	4,1.10 ⁻⁶
Perméabilité à O₂ (23°C, 0%HR) (cm³.µm.m⁻².j⁻¹.bar⁻¹)	0,63	9,4	Non. dét.	110	Non. dét.	Non. dét.	Non. dét.	0,65	Non. dét.	0,97

- **Propriétés optiques : épaisseur et transparence**

Bien que les films PVA/silicates/résine aient les épaisseurs les plus élevées (550 à 575 nm), du fait d'une teneur en charge minérale plus importante et de la réticulation existant entre le PVA et les silicates, ils sont plus transparents que les deux autres types de films. Les films hybrides PVA/silice (420 nm) et PVA/argile (400 nm), sans résine, sont transparents entre 300 et 1100 nm, tandis que l'introduction de la résine induit une baisse significative de la transmittance optique. En comparant les films PVA/silice/résine RE 802 (400 nm) avec les films PVA/argile/résine RE 802 (510 nm) et les films PVA/silice/résine DP 1227 (390 nm) avec les films PVA/argile/résine DP 1227 (500 nm), leurs transmittances sont similaires. Cependant, eu égard aux épaisseurs, les films PVA/argile/résine diffusent moins la lumière que les films PVA/silice/résine.

Les transmittances des films de la première approche PVA/silicates/résine terpénique répondent donc au cahier des charges. De plus, les membranes d'épaisseur plus importante (30 μm) présentent des transmittances plus élevées que les films encapsulant d'EVA réticulé employés par Solarezo (460 μm), ce qui suggère que des membranes hybrides d'épaisseur plus importante pourraient présenter les transmittances requises. Enfin, les indices de réfraction des films PVA/silicates/résine sont très proches de celui du verre, ce qui limite les phénomènes de réfraction. Par conséquent, du point de vue optique, les membranes PVA/silicates/résine sont les plus adaptées à l'application envisagée.

- **Propriétés thermiques : stabilité thermique et cristallinité**

Les membranes hybrides PVA/silicates et PVA/silicates/résine terpénique sont plus stables thermiquement que le PVA. Par ailleurs, les membranes PVA/silice/résine et PVA/argile/résine présentent le même profil de décomposition thermique que les membranes PVA. Les analyses DSC des membranes hybrides des trois approches ont révélé la perte de la cristallinité du PVA dans les membranes lors de la répétition des montées et descentes en température, ce qui confirme la nature « hybride » des membranes.

Par conséquent, les membranes PVA/silicates/résine sont également les plus stables thermiquement, ces matériaux hybrides étant plus stables que le polymère de départ. Toutefois, les membranes PVA/silice/résine et PVA/argile/résine sont stables jusqu'à 200°C, ce qui est suffisant pour l'application visée.

- **Propriétés de surface : caractère hydrophile/hydrophobe et rugosité**

Les films PVA et PVA/silicates sont les seuls à présenter des surfaces lisses avec des rugosités très faibles de 0,52 et 0,47 respectivement, l'introduction de silicates réticulés au PVA ne créant pas de rugosité. En revanche, l'introduction de nanoparticules de silice, d'argile et de résine terpénique a augmenté la rugosité des films, avec une augmentation plus importante pour les films PVA/silice/résine terpénique.

Les énergies de surface de tous les films élaborés sont relativement importantes, ce qui traduit l'obtention de surfaces hydrophiles. Néanmoins, l'introduction de résine dans les films PVA/silicates conduit à une diminution des énergies de surface, ce qui révèle la nature moins hydrophile des films PVA/silicates/résine terpénique. Pour les films préparés selon les deux autres approches, la tendance est moins claire, seuls les films PVA/argile/résine dermulsène RE 802 conduisent à une diminution du caractère hydrophile. Les énergies de surface les plus faibles ont donc été obtenues avec les films hybrides élaborés selon la première approche.

En résumé, des films de surface hydrophobe étant recherchés pour l'application visée afin de réduire les dégradations liées à l'humidité, les surfaces des films PVA/silicates/résine terpénique répondent au mieux au cahier des charges, car ce sont les moins hydrophiles et les plus lisses, donc les plus intéressantes. Il faut également souligner que les rugosités de la surface des films PVA/argile/résine terpénique sont similaires à celles des films PVA/silicates/résine terpénique, ce qui confirme que les argiles constituent une alternative pertinente aux silicates comme charge minérale.

- **Propriétés barrières : perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène**

Les membranes hybrides des trois approches présentent des perméabilités à la vapeur d'eau plus faibles que les membranes PVA et proches de celle des films encapsulants d'EVA réticulé de Solarezo ($3,6 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Par ailleurs, l'introduction d'argile dans le PVA a permis d'obtenir une perméabilité inférieure à celle de l'EVA. Les silicates ont quant à eux eu moins d'influence que les nanoparticules de silice sur la diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau. L'ajout de résine terpénique dans les membranes PVA/silicates n'a eu aucun effet pour la résine dermulsène RE 802, mais a été responsable d'une légère diminution de la perméabilité dans le cas de la résine dermulsène DP 1227. Bien que les résines (séchées) soient hydrophobes, l'incorporation de résine dans les membranes PVA/silice et PVA/argile ont été à l'origine de l'augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau des membranes.

Les membranes PVA sont de très bonnes barrières à l'oxygène, avec une perméabilité de $0,63 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Cette perméabilité à l'oxygène a été multipliée par 10 avec l'ajout de silicates et multipliée par 100 avec les ajouts de silicates et de résine dermulsène DP 1227. En revanche, les perméabilités à l'oxygène des membranes PVA/argile et PVA/argile/résine dermulsène DP 1227 sont similaires à celle des membranes PVA.

Toutes les membranes hybrides élaborées présentent des perméabilités à la vapeur d'eau proches de celles des films encapsulants d'EVA, voire inférieures dans le cas des membranes PVA/argile. Par conséquent, ces membranes hybrides répondent au cahier des charges de l'étude en termes de propriétés barrières à la vapeur d'eau. En outre, les membranes PVA/silicates/résine et PVA/argile/résine présentent des perméabilités à

l'oxygène plus faibles que celles des polymères barrières classiques (PVDC, EVOH, PA) utilisés dans les emballages, ce qui ouvre de nouvelles perspectives d'application.¹

Finalement, trois approches ont été explorées pour répondre au mieux au cahier des charges, avec comme originalité l'intégration de résines terpéniques, ressources naturelles, fournies par la DRT.² Les membranes PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 et PVA/silicates/résine dermulsène DP 1227 sont les membranes qui correspondent le mieux aux critères requis pour un encapsulant dans les modules photovoltaïques. Par ailleurs, bien que leur transparence soit en retrait par rapport à celle des membranes PVA/silicates/résine, les membranes PVA/argile/résine dermulsène RE 802 et PVA/argile/dermulsène DP 1227 ont des propriétés excellentes, notamment leurs perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène ce qui ouvre la voie à de nouvelles applications pour ces matériaux (encapsulants de modules photovoltaïques organiques, emballages alimentaires, etc.). Malgré les résultats prometteurs de ces deux types de membranes, leurs propriétés mécaniques devront être déterminées pour statuer sur leur utilisation comme encapsulant. Les essais préliminaires avec deux autres résines en dispersion aqueuse (dermulsène A 7510 et DP 1228) sont très encourageants et traduisent la possibilité d'utiliser une large gamme de résines dans la formulation de ce type de membranes hybrides organique-inorganique. Afin d'améliorer les membranes PVA/silicates/résine et PVA/argile/résine, certains aspects restent à clarifier. En effet, l'exfoliation complète de l'argile par le PVA devrait conduire à une amélioration des propriétés optiques des membranes à base d'argiles. Ainsi, l'utilisation d'un homogénéiseur-disperseur ultra turrax pourrait permettre une meilleure dispersion de l'argile dans l'eau, puis de l'argile dans le PVA de manière à limiter les agrégats inorganiques dans les hybrides. De même, l'ultra turrax pourrait être employé pour homogénéiser les résines dermulsène et permettre d'obtenir des films PVA/argile/résine terpénique et PVA/silicates/résine terpénique plus transparents et plus lisses. Enfin, nous pourrions réticuler des silicates ou bien exfolier l'argile par de la résine, afin d'améliorer la dispersion de la résine dans les membranes. Par ailleurs, les essais d'élaboration de membranes PVA/silice/résine semblent les moins prometteurs pour l'application visée. Cependant en fonctionnalisant les nanoparticules de silice par le VTES et le GPTMS, la compatibilité entre le PVA et les nanoparticules de silice devrait être améliorée. La fonctionnalisation des nanoparticules de silice de 34 nm de diamètre ayant été réussie, la formulation de films et de membranes homogènes et transparentes avec ces nanoparticules fonctionnalisées restent à réaliser. D'autre part, des tests préliminaires de vieillissement accéléré des trois types de films ont été réalisés. Ainsi, quelle que soit l'approche employée, les films hybrides sont stables sous une irradiation UVB ($\lambda = 312$ nm, 15h, < 50 W), les épaisseurs et les transmittances restant inchangées. En revanche, excepté dans le cas des films PVA/silicates, les énergies de surface sont affectées de manière significative par l'irradiation, les effets étant particulièrement prononcés dans le cas des films hybrides contenant de la résine terpénique. En résumé, les films hybrides contenant la résine dermulsène sont résistants aux UVB, mais deviennent plus hydrophiles. Les causes de ce phénomène doivent être comprises pour élaborer des films et des membranes stables photochimiquement. En outre, des tests de vieillissement accélérés

sous simulateur solaire permettraient d'obtenir des résultats plus proches des conditions de vieillissement réelles des modules photovoltaïques.

Références Bibliographiques

¹ Chomon, P. L'Emballage Souple dans l'Agro-alimentaire. In *Emballages Magazine*; Grardel, P.-E, Ed.: Paris, 1992.

² <http://www.drt.fr/>

Annexes

A. PARTIE EXPERIMENTALE	237
A.1. Origine des produits.....	237
A.2. Méthodes de lavage des substrats	237
A.3. Techniques de dépôt.....	239
A.4. Méthodes de caractérisations	240
B. ANNEXES.....	250
Annexes chapitre II	250
Annexes chapitre III	251
Annexes chapitre IV	259
Annexes chapitre V	262
C. ABREVIATIONS.....	267

A. PARTIE EXPERIMENTALE

Les techniques variées ont été mises en œuvre afin de caractériser les différents produits obtenus. Les différentes méthodes de dépôt et appareils de mesure sont détaillés dans cette partie.

A.1. Origine des produits

Le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et la Montmorillonite ont été achetées chez Fluka, le γ -glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), le diéthylène glycol diéthyl éther (DEGDEE) et la DL-Valine chez Alfa Aesar, le vinyltriéthoxysilane (VTES), l'alcool polyvinylique (PVA), l'éther polyoxyéthylène nonylphenol éther (Igepal CO-520), la triéthylamine, la Bentonite hydrophile (Nanoclay, Nanomer® PGV) et le copolymère éthylène - acétate de vinyle (18% en masse en acétate de vinyle) chez Sigma Aldrich. L'eau utilisée dans les réactions est de l'eau ultrapure (millipore).

Le VTES, le GPTMS, le PVA, l'EVA, l'Igepal CO-520, la DL-Valine, le DEGDEE, la montmorillonite et la bentonite hydrophile ont été utilisés sans traitement préalable. En revanche, le TEOS a été distillé sous vide, le cyclohexane et le toluène ont été distillés sur sodium/benzophénone sous flux d'azote.

Trois types de PVA ont été achetés :

- $M_w = 13\ 000 - 23\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$, hydrolysé à 98%
- $M_w = 31\ 000 - 50\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$, hydrolysé à 98 - 99%
- $M_w = 146\ 000 - 186\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$, hydrolysé à 99+%

Les résines solides ou en dispersion aqueuse fournies par la DRT et dont les données sont connues sont présentées Tableau annexe 1.

A.2. Méthodes de lavage des substrats

Les substrats en verre ont été nettoyés avant de former les films. Pour cela, les substrats ont été lavés avec un détergent, le deconex® 50 FF (Borer), dans un bain à ultrasons pendant 30 min. Ensuite, les substrats ont été rincés à l'eau pour éliminer le détergent, puis à l'éthanol (96%) dans un bain à ultrasons pendant 30 min. Après séchage sous flux d'air, les substrats ont été placés dans une enceinte UV/ozone pendant 30 min. Pour la technique de trempage-retrait, les substrats ont été placés dans l'enceinte UV/ozone d'un côté puis de l'autre pendant 30 min chacun.

Avant leur utilisation, les boîtes de pétri ont également été lavées. Elles ont tout d'abord été lavées sous l'eau chaude, puis sous l'eau distillée avant de les mettre dans un bain de potasse (KOH) pendant la nuit. Les boîtes ont ensuite été lavées avec un peu d'eau pour éliminer le KOH, puis lavées à l'eau chaude, à l'eau distillée et enfin à l'acétone. Les boîtes de pétri ont ensuite été mises dans l'étuve à 60 - 70°C.

Tableau annexe 1 : Nature et propriétés des résines fournies par la DRT.

NOM	Nature	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point de ramollissement (°C)	Tg (°C)	Densité (20°C)	Viscosité (mPa.s)	Solubilité	Compatibilité
Dertophène T 110 (solide)	Résine terpène phénolique	700 env.	111	62	1,03		- Totale dans les aromatiques, aliphatiques et chlorés - Pas ou peu soluble dans l'eau	Nombreux élastomères, copolymères éthylène/acétate de vinyle, éthylène/acrylate de butyle, caoutchoucs, polyesters, ttes résines
Dercolyte TS 105 (solide)	Issue de la copolymérisation du terpène et du styrène	1200	105	55	1	à 110°C : 600 000 à 150°C : 3 000	- Dans les solvants aromatiques et aliphatiques - Insoluble dans l'eau	Copolymères éthylène/acétate de vinyle, résines terpène phénoliques et les dérivés de colophane
Dercolyte S 115 (solide)	Issue de la polymérisation du bêta pinène	2300 env.	115	70	1		- Dans les solvants aromatiques et aliphatiques - Insoluble dans les alcools, les cétones et l'eau	
Dertoline P2L (solide)	Colophane estérifiée à la pentaérythrite	1100 env.	99	50 env.	1,08	à 160°C : 500 env.	- Totale dans les aromatiques, aliphatiques et chlorés - Insoluble dans les alcools, les cétones (hormis butanol et méthyl éthyl cétone) et l'eau	Copolymères éthylène/acétate de vinyle, éthylène/acrylate d'éthyle, copolymères séquencés, caoutchoucs, résines terpène phénoliques, polyterpéniques et certaines résines pétrolières
Dertoline G2 L (solide)	Colophane estérifiée à la glycérine	700 env.	87	45 env.	1,08	à 160°C : 150 env.	- Totale dans les aromatiques, aliphatiques et chlorés - Insoluble dans les alcools, les cétones (hormis butanol et méthyl éthyl cétone) et l'eau	Copolymères éthylène/acétate de vinyle, éthylène/acrylate d'éthyle, copolymères séquencés, caoutchoucs, résines terpène phénoliques, polyterpéniques et certaines résines pétrolières
Dermulsène RE 802 (liquide, pH=7,5)	Dispersion sans solvant à base d'ester de colophane		70	Pt _{éb} 100	1,02		- Entièrement miscible à l'eau	
Dermulsène A 7510 (liquide, pH=7,8)	Dispersion aqueuse de colophane modifiée			Pt _{éb} 100	1,02	à 20°C : 600	- Entièrement miscible à l'eau	

A.3. Techniques de dépôt

Dépôt par enduction centrifuge (spin-coating)

Le dépôt par enduction centrifuge est une méthode de dépôt permettant de former des films minces (Figure Annexe 1). Le substrat (dans notre cas, des lames de verre de microscopie) est posé sur une tournette. De la solution est ensuite déposée sur la surface du substrat de manière à former une goutte. Sous l'action de la force centrifuge, la goutte s'étale sur le verre pour former un film mince sur le substrat. L'appareil utilisé est un SPINCOAT G3P-8. La vitesse de l'appareil peut varier de 0 à 10 000 tr.min^{-1} et la durée peut varier de 0 à 1000 s.

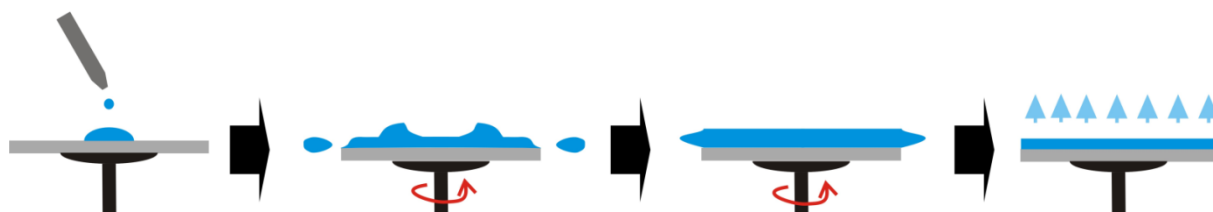


Figure Annexe 1 : Formation d'un film par enduction centrifuge.

Dépôt par trempage-retrait (dip-coating)

Le dip-coating est une méthode de dépôt permettant d'obtenir des films minces sur un substrat (Figure Annexe 2). Cette méthode consiste dans un premier temps à immerger à vitesse constante le substrat dans une solution. Le substrat reste ensuite immergé dans la solution sans bouger, conduisant à la formation d'une couche à la surface du substrat. Puis, le substrat est remonté à vitesse constante, cette vitesse déterminant l'épaisseur finale du film. L'excès de solution s'écoule de la surface, puis les solvants s'évaporent pour finalement conduire à la formation du film. L'appareil employé est un Dip-coater Carroussel DC-multi de NIMA TECHNOLOGY. La vitesse de descente, de remontée ainsi que la durée d'immersion dans la solution et le temps d'attente après la sortie de l'échantillon de la solution peuvent être variés.

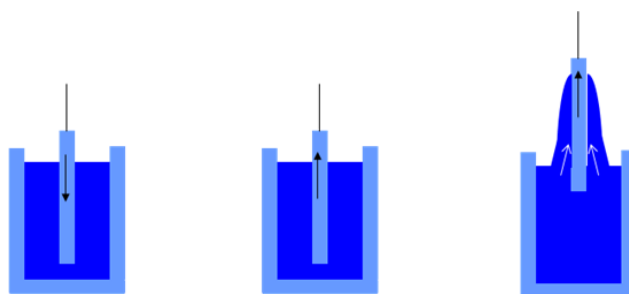


Figure Annexe 2 : Formation d'un film par trempage-retrait.

Dépôt par enduction par barre (Doctor Blading)

Cette technique, adaptée à différents types de substrats, consiste à déposer le substrat sur la plaque chauffante, qui peut être chaude ou froide et de déposer la lame juste au-dessus (espace entre la lame-plaque chauffante de 1200 ou 1250 μm). La solution est déposée entre la lame et le substrat à l'aide d'une micropipette. Ensuite, le système amovible est mis en route et pousse la lame horizontalement le long du substrat à une vitesse choisie, la solution sèche sur la plaque et un film est ainsi obtenu. L'appareil est un ERICHSEN (Figure Annexe 3).

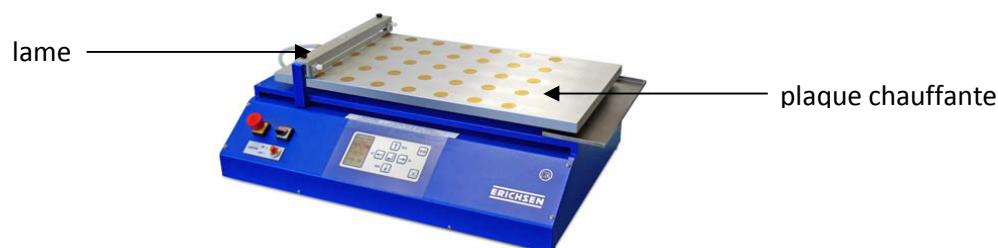


Figure Annexe 3 : Appareillage pour réaliser des films par enduction par barre.

A.4. Méthodes de caractérisations

Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique d'analyse permettant de mesurer des variations de densité de photons causées par l'interaction d'un rayonnement avec l'échantillon à analyser. En effet, un faisceau lumineux monochromatique incident d'intensité I_0 est envoyé par le spectrophotomètre et va traverser l'échantillon. Le spectrophotomètre mesure alors l'intensité I de la lumière transmise. Le spectre obtenu par cette technique fournit l'absorbance (**A**) en fonction de la longueur d'onde (λ), mais nous avons préféré représenter la transmittance (**T**) en fonction de λ entre 300 et 1100 nm :

$$A_\lambda = -\log_{10} T \quad \text{et} \quad T = \frac{I}{I_0}$$

Les échantillons analysés sont des films déposés sur des substrats en verre. Un second substrat en verre similaire a fait office de référence afin de ne mesurer que la transmittance du film. La spectroscopie d'absorption UV-visible permet alors dans notre cas de vérifier si le film analysé est transparent ou non. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1650 PC.

Spectroscopies infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qui permet de déterminer la nature des groupements chimiques présents dans l'échantillon. En effet, chaque liaison chimique vibre à une fréquence qui lui est caractéristique. La fréquence de vibration dépend de la nature de la liaison, de la masse des atomes impliqués et de l'environnement proche

de la liaison. Ainsi, l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme des infrarouges, qui induit un champ électrique pouvant interagir avec un moment dipolaire d'une molécule de l'échantillon. Si la fréquence du champ induit correspond à la fréquence d'un mode de vibration de la molécule, certaines liaisons vibrent et absorbent de l'énergie. Dans nos travaux, l'échantillon est à l'état solide sous forme de poudre ou de membrane. Cette poudre ou membrane est broyée avec de la poudre de KBr en proportion massique 2 : 98. Le mélange obtenu est comprimé pour former une pastille. La poudre de KBr étant très hygroscopique, les vibrations causées par le KBr sont essentiellement celles de l'eau. En utilisant une pastille de KBr comme référence, les vibrations obtenues pour notre échantillon correspondront uniquement à celles du solide à analyser. Pour réaliser les analyses des résines en dispersion aqueuse, 3 mL de dispersion ont été déposés dans des nacelles en aluminium et placés dans une étuve à 80°C pendant une nuit. L'évaporation des solvants a conduit à des plaques de résine, qui ont été broyées, puis mélangées au KBr et analysées par analyse FTIR

Le spectroscope infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisé est le PERKIN-ELMER spectrum 100. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 450 cm^{-1} .

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique (RMN)

Il est difficile de réaliser une analyse RMN sur des solides. Cependant, il a été trouvé qu'en faisant tourner l'échantillon sur un axe incliné d'un certain angle (appelé angle magique), il était possible d'obtenir des spectres RMN du solide de résolution acceptable. Cet angle est de 54,74° par rapport au champ magnétique. Le principe de la RMN est d'étudier le comportement des spins des différents noyaux sous l'application d'un champ magnétique extérieur. Avec cette technique, il est possible de connaître l'environnement chimique (c'est-à-dire la nature des atomes voisins) de l'atome observé. En effet, suivant la nature des atomes voisins, un atome ne résonnera pas à la même fréquence.

Les analyses ont été réalisées sur un BRUKER AVANCE II 400 (79,490 MHz pour ^{29}Si et 100,623 MHz pour ^{13}C) avec une sonde solide de 4 mm.

- RMN ^{29}Si

Echantillon analysés :

- Vitesse de 10 000 Hz et temps de relaxation de 5 s : SiO_2 -pure et SiO_2 -hyb
- Vitesse de 10 000 Hz et temps de relaxation de 7 s : SiO_2 - μE , SiO_2 - μE -A, SiO_2 - μE -AV, SiO_2 - μE -AG et PSD27
- Vitesse de 10 000 Hz et temps de relaxation de 20 s : PNS, PNSR, PNSD27 et PA
- Vitesse de 10 000 Hz et temps de relaxation de 30 s : PAR et PAD27
- Vitesse de 8 000 Hz et temps de relaxation de 5s : PS et PSR

- RMN ^{13}C

Echantillon analysés en CP-MAS :

- Vitesse de 10 000 Hz et temps de relaxation de 3 s : $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$, $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-A}$, $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AV}$, $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AG}$, PVA, PS, PSR, PSD27, PNS, PNSR, PNSD27, PA, PAR et PAD27

Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet de déterminer la nature des atomes, des liaisons chimiques et la proportion atomique de chaque élément de l'échantillon. Pour cela, une source de rayons X émet des photons qui interagissent avec l'échantillon. Les atomes de ce dernier deviennent instables. Lorsque l'énergie des photons est suffisante, des photoélectrons issus des niveaux de cœur d'un atome sont expulsés de l'atome avec une certaine énergie cinétique, collectés et comptés. A partir de l'énergie cinétique, il est possible de mesurer l'énergie de liaison des électrons et de connaître ainsi la nature de l'atome auquel appartenait l'électron.

Les mesures ont été réalisées sur la plateforme PLACAMAT avec un spectromètre VG ESCALAB 220i XL. Les analyses ont été réalisées sur la surface (5 nm de profondeur) ou par décapage de 30 s.

Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et permet également de calculer des espaces inter-feuillets (dans le cas des argiles). Pour réaliser cette technique d'analyse, l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X sous un angle θ variable. Le détecteur détecte alors les diffractions du faisceau par les plans atomiques (hkl) de l'échantillon. L'appareil utilisé est un BRUKER D2 Phaser pour poudres, l'anti-cathode est en cuivre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Les échantillons analysés lors de ce travail de thèse sont des argiles en poudre ou des films déposés sur des substrats en verre. La tension est de 30kV, l'intensité de 10 mA, l'angle 2θ a été varié entre 3 et 60° avec un pas de $0,03^\circ$, le temps de chaque mesure a été fixée à 0,2s.

La distance entre les feuillets d'argile (d) peut être calculée avec la loi de Bragg :

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

où λ (nm) est la longueur d'onde du faisceau incident (radiation K_α du cuivre = 0,15406 nm) et θ (rad) l'angle entre les faisceaux incidents et diffractés ou l'angle de Bragg.

Porosimétrie de sorption d'azote

L'aire spécifique et la taille des pores peuvent être déterminées à partir de cette technique d'analyse, en mesurant la quantité d'azote adsorbée par le matériau à $-195,8^\circ\text{C}$ et à pression de flux d'azote variant de 0 à P_0 (tension de vapeur de l'azote). Les formes des

isothermes d'adsorption-désorption d'azote nous renseignent sur la porosité du matériau (6 types existent), tandis que la surface spécifique est calculée avec le modèle BET (Brunauer, Emmett, Teller). Les mesures ont été réalisées sur un appareil MICROMERITICS ASAP 2010. Une étape de dégazage est réalisée au préalable entre 80 et 100°C sous vide pendant la nuit.

Les aires spécifiques expérimentales ont été utilisées pour estimer le diamètre de ces particules en les postulant sphériques:

$$D = \frac{6}{A_{\text{spé}} \times d}$$

où D est le diamètre des particules (m), $A_{\text{spé}}$ est l'aire spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et d la densité de la silice égale à $2,64.10^{-6} \text{ g.m}^{-3}$.

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées à l'Institut des Sciences Analytiques du CNRS (ISA, CNRS, à Villeurbanne).

Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG/SM)

L'appareil NETZSCH STA 409 a été employé pour réaliser l'analyse thermogravimétrique. La spectrométrie de masse a été réalisée avec l'appareil Thermo Star GSDD 300 T3 de BALZERS INSTRUMENTS. Ces analyses ont été effectuées sous flux d'argon entre 30 et 1000°C avec une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette technique a été réalisée avec l'appareil PERKIN ELMER DSC 7 sous courant d'azote de 50°C à 250°C avec une vitesse de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Microscopie électronique à balayage (MEB)/Microanalyse-X à dispersion en énergie (EDX)

Le microscope électronique à balayage permet d'enregistrer des images 2D à partir desquelles il est possible de déterminer la morphologie ou l'épaisseur des matériaux étudiés. Après métallisation (Au + Pd), l'échantillon est placé sous vide dans le microscope. La microscopie électronique à balayage consiste à envoyer, à l'aide d'un canon à électrons, un faisceau d'électrons dits « primaires », qui va balayer l'échantillon. Ce microscope détecte ensuite les électrons primaires qui sont diffusés. Lorsque les électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique à un atome de l'échantillon, ils provoquent l'ionisation de cet atome et l'éjection d'un électron dit « secondaire » et d'un photon X ou d'un électron Auger, en revanche s'ils ne cèdent pas d'énergie, les électrons diffusés sont dits « rétrodiffusés ». Les électrons rétrodiffusés et secondaires sont généralement ceux détectés par le MEB pour former une image (Figure Annexe 4). Plus l'atome est léger, plus le contraste est sombre. Ainsi, dans le cas de particules de silice, celles-ci apparaîtront blanches.

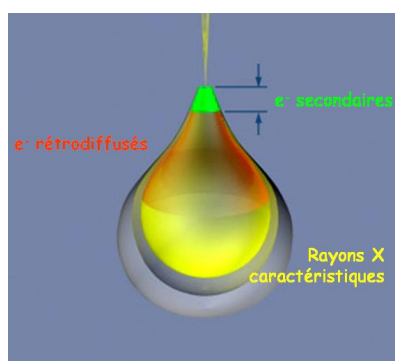


Figure Annexe 4 : Domaines d'émission des différentes interactions.

Les analyses MEB basse résolution (BR) ont été réalisées au laboratoire avec un microscope HITACHI TM 1000 et les analyses MEB haute résolution (HR) ont été effectuées sur la plateforme PLACAMAT (Plateforme Aquitaine de CARactérisation des MATériaux) à l'aide d'un microscope JEOL 6700F. Ce dernier microscope est couplé à la microanalyse-X à dispersion en énergie (EDX), qui permet de connaître la composition élémentaire qualitative du film. Pour cela, les photons X générés par le faisceau d'électrons sont détectés, ce qui permet de mesurer leur énergie correspondante et ainsi de connaître de quel élément et de quelle couche (K, L, M) le photon X a été éjecté. Pour réaliser les microanalyses EDX, une épaisseur de films supérieure à 1 μm est requise. Des films multicouches ont donc été formés en réalisant 5 dépôts (minimum) sur des substrats en verre, avec un traitement thermique (10h à 100°C) après chaque dépôt.

Microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) permet également d'obtenir des images 2D de l'échantillon. L'échantillon est déposé sur une grille, la plupart du temps constituée de carbone, avant d'être mis sous vide dans le microscope. Le principe de ce microscope est d'envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser et de détecter les électrons transmis. Les électrons incidents vont interagir avec les atomes de l'échantillon soit de manière élastique (sans perte d'énergie), soit de manière inélastique (perte d'énergie). L'image est issue des données reçues par la diffusion élastique. En effet, plus l'échantillon est épais ou dense, plus l'électron est dévié. Sur les images, les parties claires correspondent aux parties les plus minces ou les moins denses de l'échantillon, et les parties sombres aux zones épaisses ou denses de l'échantillon. Ainsi les particules de silice apparaîtront sombres sur les images obtenues par MET.

Les images ont été enregistrées sur la plateforme PLACAMAT avec un microscope JEOL 2100, les poudres ayant été dispersées dans l'éthanol avant d'être déposées sur les grilles de carbone.

Microscopie à force atomique en champ proche (AFM)

Cette technique à sonde locale permet de déterminer la topographie de surface d'un échantillon. Ce microscope sonde la surface d'un échantillon avec une pointe fine selon un axe x et un axe y, qui est reliée à un levier flexible. Un faisceau laser est réfléchi sur ce levier et permet d'observer les déflexions du levier causées par les forces d'interactions (attraction ou répulsion) entre la pointe et la surface (Figure Annexe 5). En effet, lorsque le levier fléchit, cela induit une déviation du rayon laser réfléchi, qui est enregistrée par un détecteur (quatre photodiodes). Les données collectées par le détecteur sont alors traitées par un piézoélectrique dont le rôle est de garder l'amplitude constante. Le microscope employé est le Innova de VEECO, il a été utilisé en mode tapping (mode contact intermittent). Ainsi, le levier vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et à une amplitude fixée variant entre 60 et 200 mV. A partir de ce mode, la topographie est déterminée à l'aide du mouvement du scanner piézoélectrique. Les pointes utilisées étaient de 160, 200 ou 240 μm .

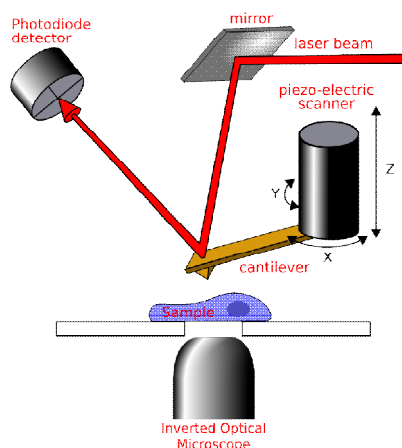


Figure Annexe 5 : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique en champ proche.

Binoculaire

La Binoculaire utilisée est de la marque OLYMPUS SZX9, qui permet d'observer les échantillons solides aux grossissements $\times 12$ et $\times 114$.

Ellipsométrie

Cette technique optique d'analyse de surface permet de calculer soit l'épaisseur, soit l'indice de réfraction de l'échantillon à partir des mesures de changement de l'état de polarisation après réflexion de la lumière incidente sur la surface de l'échantillon. Dans notre cas, l'indice de réfraction est la valeur que nous cherchons à calculer. Les mesures ont été réalisées à deux longueurs d'onde, $\lambda = 658 \text{ nm}$ et $\lambda = 501 \text{ nm}$, et à un angle d'incidence de 55° . L'épaisseur des films étant connue, l'indice de réfraction (partie réelle), n , et le coefficient d'extinction (partie imaginaire), k , peuvent être déterminées. Le coefficient d'extinction traduit les pertes d'énergie dans le milieu et renseigne sur l'absorbance de

l'échantillon. Ainsi, plus k est élevé, plus l'échantillon absorbe. L'appareil utilisé est un ACCURION nanofilm EP₃-SE.

Profilométrie

Cet appareil est généralement utilisé pour déterminer la topographie de surface de l'échantillon. Cependant, en rayant une partie du film cette technique permet également de déterminer l'épaisseur d'un film déposé sur un substrat. L'appareil utilisé est un profilomètre à contact TENCOR ALPHASTEP IQ. Il est constitué d'une pointe en diamant reliée à un capteur permettant de mesurer la position verticale (z) de la pointe. Ainsi, lorsque la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon et le balaye horizontalement (x), le profil de l'échantillon ($z = f(x)$) est dessiné. Pour cela, nous avons rayé notre film suivant un axe y et déterminé le profil $z = f(x)$ en 5 points du film. La fréquence de l'appareil était fixée à 50 Hz pour les films les plus épais (> 400 nm) et à 1000 Hz pour les films minces (< 400 nm). La pointe se déplaçait horizontalement sur une distance de 500 μm et à une vitesse de 50 $\mu\text{m.s}^{-1}$.

Micromètre

L'épaisseur des membranes a été mesurée à l'aide d'un micromètre Lorentzen & Wettre (Figure Annexe 6), permettant de mesurer des épaisseurs comprises entre 5 et 1000 μm .

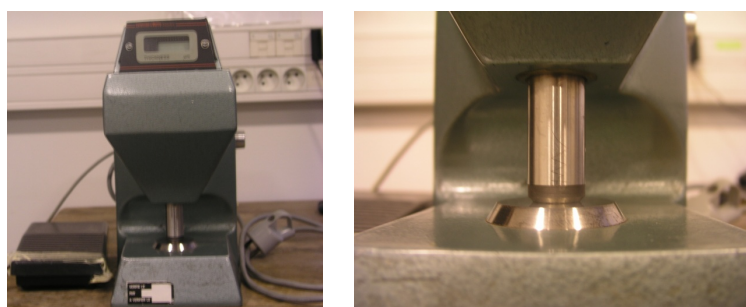


Figure Annexe 6 : Micromètre permettant de mesurer les épaisseurs des membranes.

Goniométrie

La détermination de l'énergie de surface d'un échantillon nécessite l'utilisation d'au moins deux liquides aux propriétés physico-chimiques différentes. L'angle de contact que font ces liquides avec la surface de l'échantillon est déterminé par goniométrie avec l'appareil KRÜSS DSA 100. Trois liquides ont été employés pour notre étude : l'eau ultra pure (3 μL par goutte, base de données Rabel), l'éthylène glycol (3 μL par goutte, base de données Rabel) et le diiodométhane (1,5 μL par goutte, base de donnée Owens) (Tableau Annexe 2). L'énergie de surface totale (γ_s) est la somme de la composante dispersive (γ_s^d) et de la composante polaire (γ_s^p).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

Tableau Annexe 2 : Valeurs des énergies de surface et de leurs composantes des liquides utilisés.

	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
Eau, base de données Rabel	72,3	18,7	53,6
Ethylène glycol, base de données Rabel	47,5	29,3	18,2
Diiodométhane, base de données Owens	50,8	49,5	1,3

Cinq mesures d'angle de contact par film et par liquide ont été réalisées, avec deux échantillons non exposés aux UVB et deux échantillons exposés aux UVB par batch.

Perméabilité à la vapeur d'eau

La détermination de la perméabilité à la vapeur d'eau est une analyse gravimétrique consistant à mesurer l'évolution de la prise de masse d'une cellule de perméation (suivant la norme AFNOR NF ISO 2528). Cette cellule (Figure Annexe 7) est constituée d'une coupelle en aluminium contenant $30 \pm 0,1$ g de chlorure de calcium (CaCl_2 , desséchant anhydre en granulés < 4 mm). Les membranes à analyser d'environ 75 cm^2 et d'épaisseur comprise entre 25 et $45 \mu\text{m}$ ont été scellées par de la cire (mélange de 40% paraffine cristalline et 60% de cire microcristalline) à la coupelle au dessus du desséchant. La surface d'analyse de la membrane était de 50 cm^2 . La coupelle a ensuite été introduite dans une enceinte climatique, où la température et l'humidité relative sont contrôlées, pendant au minimum 48h. Les conditions étaient 25°C et 50% d'humidité relative, conditions dites « douces », ou 38°C et 90% d'humidité relative, conditions dites « tropicales ». La masse totale de la cellule de perméation est mesurée au cours du temps, afin de suivre sa prise de masse en eau. Si cette prise de masse augmente, la membrane est considérée perméable à la vapeur d'eau. En parallèle, une coupelle témoin ne contenant pas de desséchant a été préparée, afin de mesurer l'adsorption de l'eau autour du film.

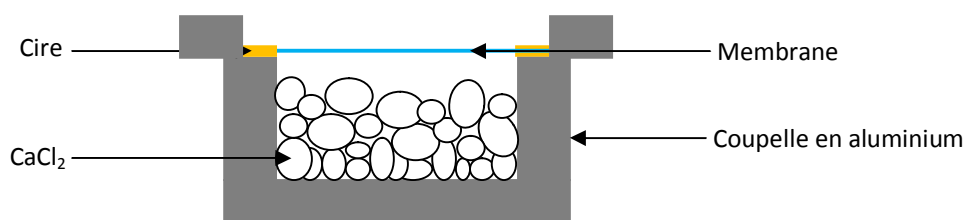


Figure Annexe 7 : Schéma du dispositif pour déterminer la perméabilité des films à la vapeur d'eau.

A partir des pesées, la perméabilité des membranes peut être calculée. Pour cela, plusieurs données sont requises : la prise de masse en eau piégée par le CaCl_2 Δm (g) pendant une durée t (j), l'épaisseur de la membrane e (m), la surface exposée A (m^2), la température T (K) et l'humidité relative **HR**. La pression de vapeur saturante P_{sat} (atm) est calculée avec la formule de Rankine :

$$P_{\text{sat}} = e^{(13,7 - \frac{5120}{T})}$$

La pression partielle de vapeur P_{vap} (atm) peut être ensuite déterminée à partir de la formule suivante :

$$P_{vap} = HR \times P_{sat}$$

Les conditions de l'expérience étant désormais connues, la vitesse de variation de la masse G ($g.j^{-1}$), la densité de flux de vapeur d'eau g ($g.j^{-1}.m^{-2}$), la perméance à la vapeur d'eau W ($g.j^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$), la résistance à la vapeur d'eau Z ($j.m^2.Pa.g^{-1}$) et la perméabilité à la vapeur d'eau δ ($g.j^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1}$) peuvent être calculées :

La vitesse de variation de la masse correspond au débit massique de la vapeur d'eau :

$$G = \frac{\Delta m}{t}$$

La densité de flux de vapeur est une donnée très souvent donnée par les industriels et qui correspond au débit massique de la vapeur d'eau par unité de surface :

$$g = \frac{\Delta m}{t \times A} = \frac{G}{A}$$

La perméance à la vapeur d'eau est le débit massique de la vapeur d'eau par unité de surface qui prend en compte la pression partielle de vapeur :

$$W = \frac{\Delta m}{t \times A \times P_{vap}} = \frac{g}{P_{vap}}$$

La résistance à la vapeur d'eau est l'opposé de la perméance :

$$Z = \frac{t \times A \times P_{vap}}{\Delta m} = \frac{1}{W}$$

Enfin, la perméabilité à la vapeur d'eau correspond à la perméance, mais prend en compte l'épaisseur du film :

$$\delta = \frac{\Delta m \times e}{t \times A \times P_{vap}} = W \times e$$

Seule la perméabilité qui prend en compte la température, l'humidité relative et l'épaisseur peut être comparée à la perméabilité de l'encapsulant EVA ou d'autres films.

Pour chaque batch, 5 membranes ont été analysées du côté recto (côté air) et 5 membranes du côté verso (côté verre de la boîte de pétri) afin de déterminer si il existe des différences.

Perméabilité à l'oxygène

Les mesures de perméabilité à l'oxygène ont été effectuées au Centre National d'Evaluation de Photoprotection (CNEP, Université Blaise Pascal, Clermont II, à Aubière). Les mesures ont été réalisées avec un appareil OXTRAN 2/20ML selon la norme ASTM D 3985 à 23°C et 0% d'humidité relative après 4h de stabilisation du système. Les échantillons analysés étaient des membranes d'environ 100 cm² et d'épaisseur variable : 25 µm pour les membranes PVA et PA, 30 µm pour les membranes PAD, 40 µm pour PSD27 et 40 ou 60 µm pour PS. La surface d'analyse était de 50 cm². La membrane à analyser est placée dans une cellule test entre deux chambres, avec la face supérieure de la membrane du côté oxygène (100%) et la face inférieure de la membrane du côté azote. Le flux d'azote permet de transporter l'oxygène ayant traversé vers le détecteur coulox.

Chambre UV

Le vieillissement aux UV des films hybrides élaborés a été réalisée dans une enceinte BIO-LINK BLX avec cinq lampes UV de 312 nm et de 8 W chacune pendant 15h (Figure Annexe 8).

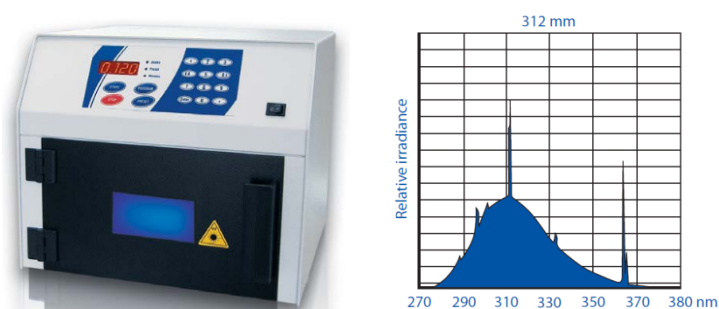


Figure Annexe 8 : Chambre UV BIO-LINK BLX et spectre des lampes UVB, λ de 280 à 320 nm avec un pic énergétique à 312 nm.

B. ANNEXES**Annexes chapitre II**

Annexe II-1 : Les résines terpéniques à l'état solide ont été testées pour former des membranes. Pour cela, le PVA ($M_w = 31\,000 - 50\,000\text{ g.mol}^{-1}$) a été dissout dans la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et une solution de résine dertoline G2L (exemple avec cette résine) 20 % en masse dans du NMP a été préparée et soumise aux ultrasons pendant 1h. Des nanoparticules de silice de 12 nm de diamètre (Aerosil (Degussa), 10% en masse par rapport au PVA) ont été ajoutées et dispersées par ultrasons dans la solution de PVA, avant d'y ajouter la solution de dertoline G2L (40% en masse de résine par rapport au PVA). Le mélange obtenu a été soumis aux ultrasons pendant 15 min. 5 mL de solution ont été transférés dans une nacelle en aluminium d'environ 6 cm de diamètre. En parallèle une solution sans résine a été réalisée. Le séchage a été réalisé dans un four à 80°C et sous vide pendant 150 min. Les photographies de ces films sont présentées Figure Annexe 9. Les films contenant de la résine (Figure Annexe 9 (C, D)) se sont décollés spontanément de la nacelle, ils sont jaunes, secs et légèrement recroquevillés sur eux-mêmes, traduisant un processus de retrait lié à une évaporation trop longue. Les films sans G2L (Figure Annexe 9 (A, B)) ont pu être décollés et sont légèrement troubles.

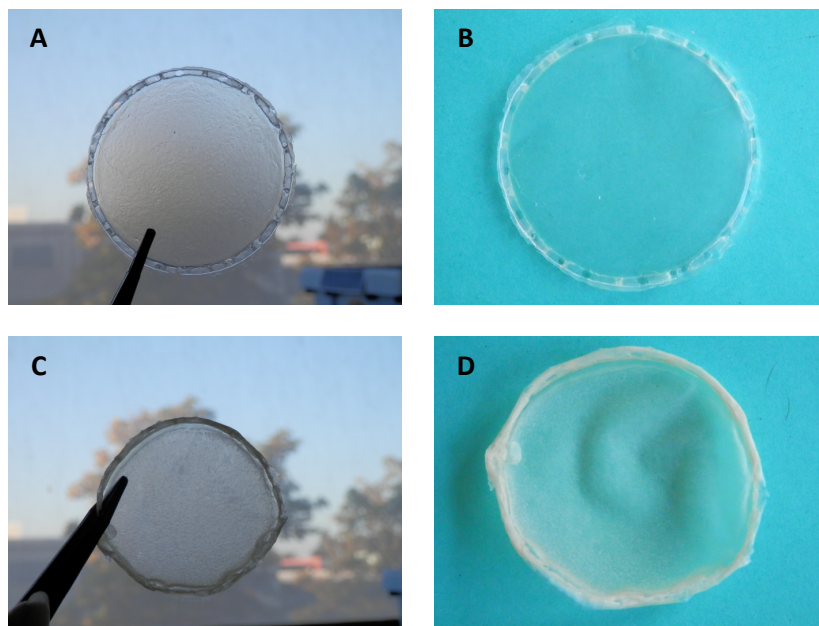
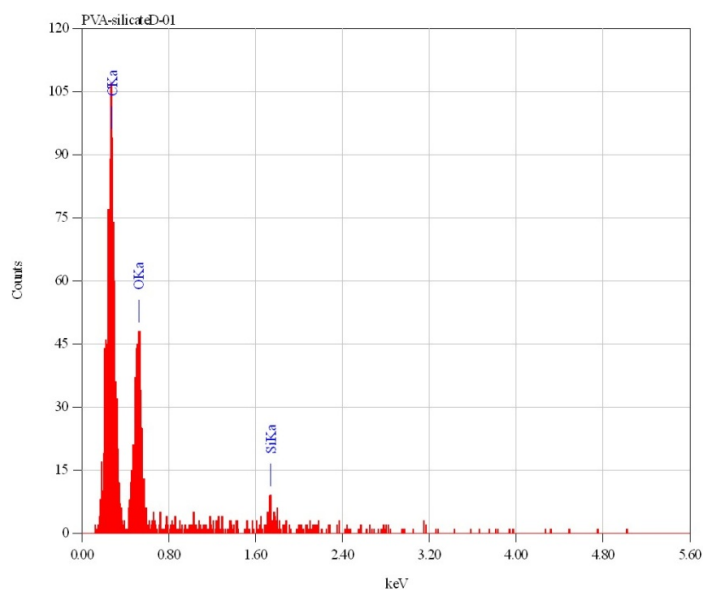


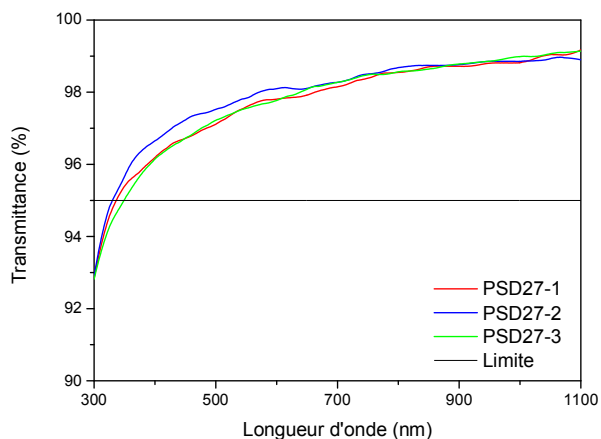
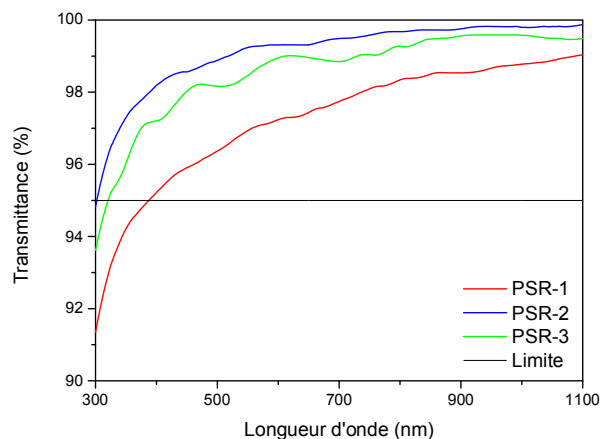
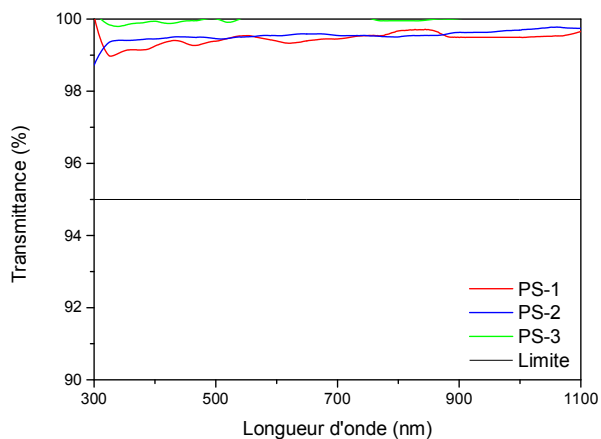
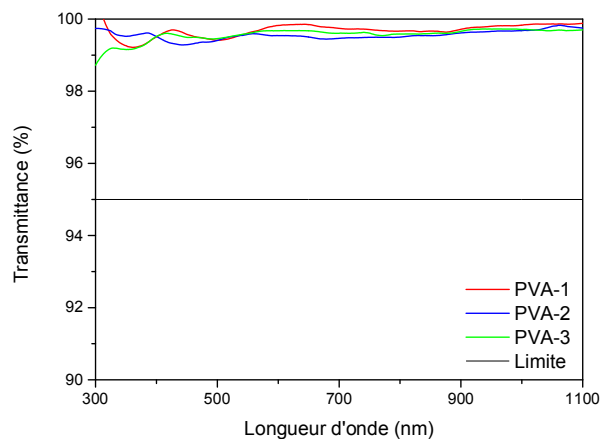
Figure Annexe 9 : (A) et (B) Membranes PVA/silice Aerosil (proportions massiques 100 : 10) réalisées à partir d'une solution dans le NMP; (C) et (D) Membranes PVA/silice Aerosil/dertoline G2L (proportions massiques 100 : 10 : 40) réalisées à partir d'une solution dans le NMP.

Annexes chapitre III

Annexe III-1 : Analyse EDX du film PSD27.

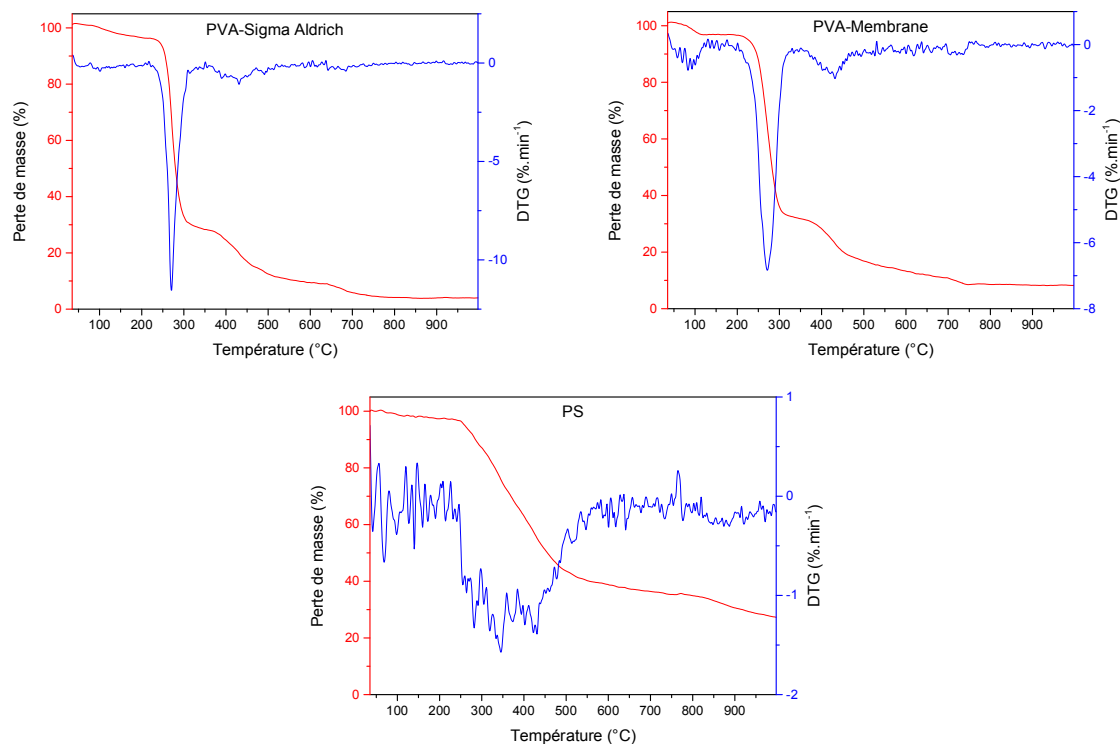


Annexe III-2 : Spectres d'absorption UV-visible des films PVA (3 batchs : PVA-1, PVA-2 et PVA-3), PS (3 batchs : PS-1, PS-2 et PS-3), PSR (3 batchs : PSR-1, PSR-2 et PSR-3) et PSD27 (3 batchs : PSD27-1, PSD27-2 et PSD27-3).

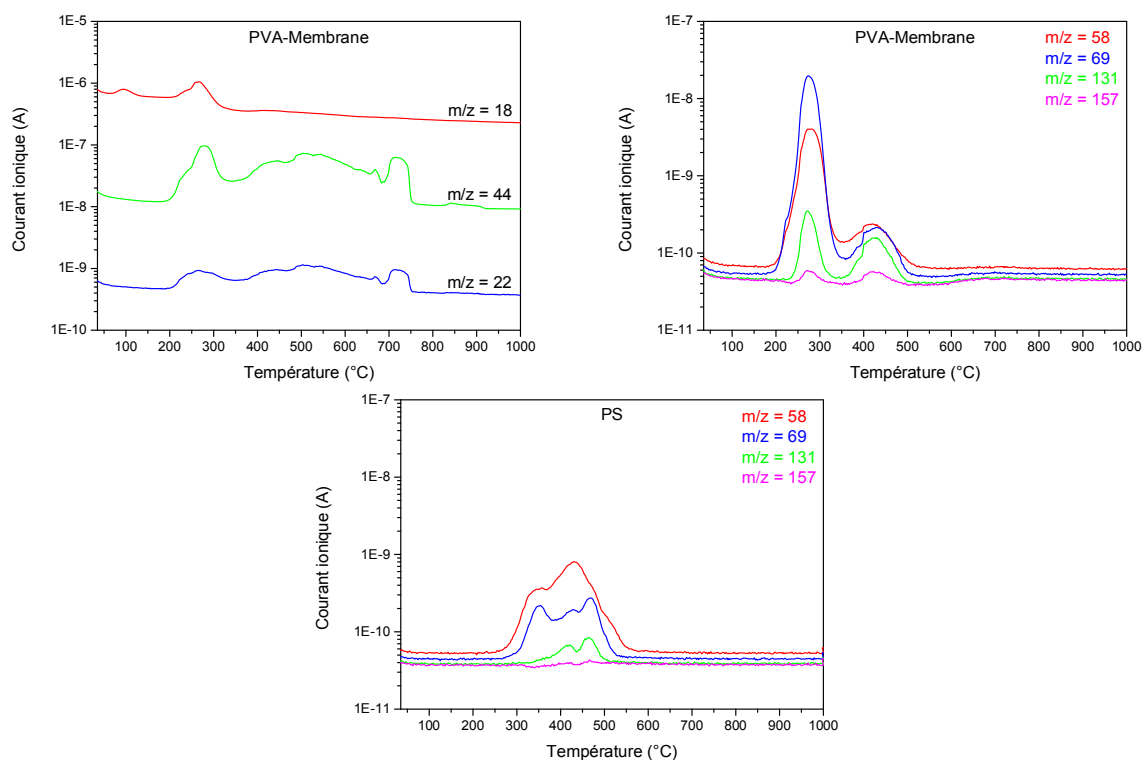


Annexe III-3 : Propriétés thermiques du PVA fourni par Sigma Aldrich et des membranes PVA et PS.

i) Courbes ATG-DTG du PVA fourni par Sigma Aldrich et des membranes PVA et PS enregistrées sous argon.



ii) Profils m/z en fonction de la température de quelques fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon des membranes PVA et PS.



iii) Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon du PVA fourni par Sigma Aldrich, des membranes PVA et PS.

PVA fourni par Sigma Aldrich

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 225	5	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18)
II	225 - 350	68	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18), CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (58), C ₄ OH ₅ ⁺ (69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
III	350 - 600	19	CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (58), C ₄ OH ₅ ⁺ (69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
IV	600 - 1000	5	CO ₂ ⁺ (22, 44)

- Membrane PVA

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 200	4	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18)
II	200 - 335	65	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18), CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (58), C ₄ OH ₅ ⁺ (69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
III	335 - 500	15	CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (58), C ₄ OH ₅ ⁺ (69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
IV	500 - 1000	8	CO ₂ ⁺ (22, 44)

- Membrane PS

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 575	58	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18), CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (PVA et GPTMS, 58), C ₄ OH ₅ ⁺ (PVA et GPTMS, 69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
II	575 - 800	5	CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (PVA et GPTMS, 58), C ₄ OH ₅ ⁺ (PVA et GPTMS, 69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₃ H ₁₃ ⁺ (157)
III	800 - 1000	8	CO ₂ ⁺ (22, 44)

Annexe III-4 : Angles de contact moyens de l'éthylène glycol et du diiodométhane avec les surfaces des films PVA, PS, PSR et PSD27 (exposés ou non aux UV à 312 nm pendant 15h) déterminés à l'aide d'un goniomètre. Moyennes obtenues sur 3 batchs. *Moyennes obtenues sur 2 batchs.

Films	Non exposés aux UV		Exposés 15h aux UV ($\lambda = 312$ nm)	
	Ethylène Glycol	Diiodométhane	Ethylène Glycol	Diiodométhane
PVA*	$33,0 \pm 1,2^\circ$	$48,6 \pm 3,3^\circ$	$30,1 \pm 2,0^\circ$	$49,1 \pm 1,5^\circ$
PS*	$39,3 \pm 2,8^\circ$	$46,2 \pm 3,3^\circ$	$38,8 \pm 3,3^\circ$	$45,8 \pm 1,8^\circ$
PSR	$53,0 \pm 2,6^\circ$	$37,4 \pm 3,5^\circ$	$30,0 \pm 3,8^\circ$	$42,5 \pm 1,3^\circ$
PSD27	$53,5 \pm 1,6^\circ$	$39,6 \pm 1,0^\circ$	$31,2 \pm 4,7^\circ$	$43,1 \pm 1,0^\circ$

Annexe III-5 : Perméabilités à la vapeur d'eau des membranes PVA (3 batchs : PVA-1, PVA-2 et PVA-3), PS (3 batchs : PS-1, PS-2 et PS-3), PSR (40%) (3 batchs : PSR-1, PSR-2 et PSR-3), PSR (80%) (3 batchs : PSR-4, PSR-5 et PSR-6) et PSD27 (40%) (3 batchs : PSD27-1, PSD27-2 et PSD27-3) à 38°C et 90% d'humidité relative et calculées à partir des mesures de 24h.

Membranes	δ ($\text{g} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) côté recto	δ ($\text{g} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) côté verso	Moyenne recto/verso
PVA-1	$5,8 \cdot 10^{-6} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$
PVA-2	$5,9 \cdot 10^{-6} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$
PVA-3	$5,0 \cdot 10^{-6} \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$
Moyenne PVA	$5,5 \cdot 10^{-6} \pm 1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$
PS-1	$4,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$
PS-2	$4,5 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$
PS-3	$5,2 \cdot 10^{-6} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$
Moyenne PS	$4,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$
PSR-1 (40%)	$5,5 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$
PSR-2 (40%)	$4,2 \cdot 10^{-6} \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6} \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$
PSR-3 (40%)	$4,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$
Moyennes PSR (40%)	$4,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$
PSR-4 (80%)	$5,2 \cdot 10^{-6} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6} \pm 1,3 \cdot 10^{-6}$
PSR-5 (80%)	$4,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$
PSR-6 (80%)	$3,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$
Moyennes PSR (80%)	$4,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6} \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$
PSD27-1 (40%)	$4,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$
PSD27-2 (40%)	$4,9 \cdot 10^{-6} \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$
PSD27-3 (40%)	$3,8 \cdot 10^{-6} \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$
Moyennes PSD27 (40%)	$4,5 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$

Annexe III-6 : Perméabilités à l'oxygène des membranes PVA (3 batchs : PVA-1, PVA-2 et PVA-3), PS (2 batchs : PS-1 et PS-2) et PSD27 (1 batch) à 23°C et 0% d'humidité relative.

Films	Taux de transmission à l'oxygène ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
PVA-1	0,53
PVA-2	0,85
PVA-3	0,53
Moyenne PVA	0,63
PS-1	8,3
PS-2	10,5
Moyenne PS	9,4
PSD27	110

Annexe III-7 : Des tests d'encapsulation ont été également réalisés avec les membranes PVA, PS et PSR. La lamination n'ayant pas pu être réalisée au laboratoire, les essais ont été effectués sur une plaque chauffante en réalisant une légère pression manuelle.

- Membranes PVA

Des tests préliminaires d'encapsulation ont été réalisés avec des membranes PVA (Figure Annexe 10), ils sont décrits ci-dessous.

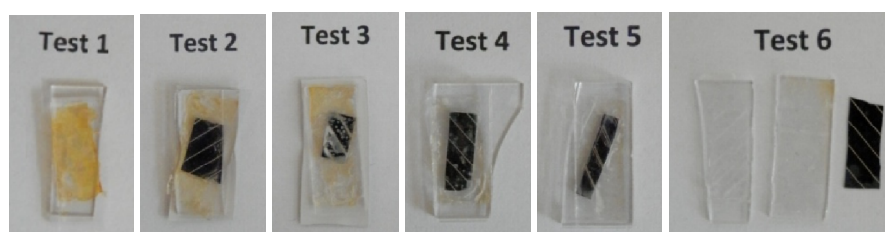


Figure Annexe 10 : Photographies des résultats des différents tests d'encapsulation avec des membranes PVA.

1^{er} test d'encapsulation :

Deux membranes PVA de 40 μm d'épaisseur ont été placées entre deux lames de verre préchauffées sur la plaque chauffante à 150°C. Les membranes sont devenues jaunes, cependant l'ensemble est collé.

2^{ème} test d'encapsulation :

Un bout de cellule solaire a été encapsulé entre deux membranes PVA de 40 μm d'épaisseur, elles-mêmes placées entre un film Tedlar®-PET-Tedlar® et du verre (Figure Annexe 11). L'ensemble est ensuite placé sur la plaque chauffante à 150°C. L'ensemble est collé, mais les membranes sont également devenues jaunes.



Figure Annexe 11 : Encapsulation d'une cellule par deux membranes entre une lame de verre et une face arrière Tedlar®-PET-Tedlar®.

3^{ème} test d'encapsulation :

Ce test est identique au précédent, mis à part que les membranes ont été formées avec une solution de PVA dissout dans de l'eau et dans de l'eau oxygénée (50% et 50% en volume). Les membranes sont jaunes sur les deux-tiers de la surface et l'ensemble est collé.

4^{ème} test d'encapsulation :

Ce test est le même que le deuxième, excepté que l'ensemble est resté moins longtemps (environ 5 min) sur la plaque chauffante. Les membranes ne sont cette fois que légèrement jaunes sur les bords, l'ensemble est tout de même collé, malgré la rapidité de la manipulation.

5^{ème} test d'encapsulation :

Dans ce test, l'ensemble Face arrière/PVA/cellule/PVA/verre a été placé sur une plaque chauffante à 100°C pendant 5min, puis à 120°C pendant 2min. Les membranes sont devenues légèrement jaunes, l'ensemble est collé.

6^{ème} test d'encapsulation :

Le test est basé sur le cinquième, mis à part que ce sont des membranes réalisées avec de l'eau oxygénée qui ont été utilisées. Les bords des membranes sont légèrement jaunes et l'ensemble n'est pas soudé.

Finalement, un morceau de cellule solaire a été encapsulé par deux membranes PVA, entre un morceau de face arrière et un morceau de verre (test n°5). Malgré un léger jaunissement, le dispositif a été correctement scellé. En revanche, l'utilisation d'eau oxygénée ne s'est pas révélée concluante.

- Membranes PS

Des tests d'encapsulation ont également été réalisés avec des membranes PVA/silicates (Figure Annexe 12). Tout d'abord, lorsque les membranes sont déposées sur une plaque chauffante à 150°C, elles ne fondent pas, mais durcissent et deviennent plus cassantes. De plus, ces membranes deviennent jaunes lorsque la température est supérieure à 200°C.

1^{er} test d'encapsulation :

Une membrane PS a été placée entre deux lames de verre sur la plaque chauffante à 150°C. La membrane s'est collée sur une seule des lames de verre et est devenue opaque.

2^{ème} test d'encapsulation :

Deux membranes PS ont été placées entre deux lames de verre sur la plaque chauffante à 150°C. Chaque membrane s'est collée sur la lame de verre avec laquelle elle était en contact, mais ne se sont pas collées entre elles. De plus, des zones opaques sont apparues sur ces membranes.

3^{ème} test d'encapsulation :

Une membrane PS a été placée entre une lame de verre sèche et une lame de verre trempée dans l'eau. L'ensemble a été déposé sur une plaque chauffante à 150°C. L'ensemble est collé, néanmoins des traces blanches sont apparues et des craquelures étaient visibles.

4^{ème} test d'encapsulation :

Une ou trois membranes PS trempées dans l'eau (froide ou chaude) ont été placées entre deux lames de verre, puis déposées sur une plaque chauffante à 150°C. L'ensemble est collé, cependant des traces blanches et des craquelures sont apparues.

5^{ème} test d'encapsulation :

Une membrane PS a été placée entre une lame de verre sèche et une lame de verre trempée dans l'éthanol, puis déposée sur une plaque chauffante à 150°C. La membrane est collée au verre mais adhère peu au substrat verre.

6^{ème} test d'encapsulation :

Le dépôt successif sur la plaque chauffante à 150°C d'une lame de verre, d'une membrane PS, d'un bout de cellule solaire, d'une seconde membrane PS et d'une face arrière a été effectué. La membrane côté verre a collé que très légèrement au verre, la membrane côté face arrière n'a collé que très légèrement au plastique et ces membranes n'ont pas adhéré à la cellule. Ces membranes étaient trop minces pour pouvoir encapsuler l'ensemble.

7^{ème} test d'encapsulation :

Le test est semblable au 6^{ème} test mis à part que les membranes ont été préalablement trempées dans l'eau. L'ensemble est collé, mais présente quelques craquelures.

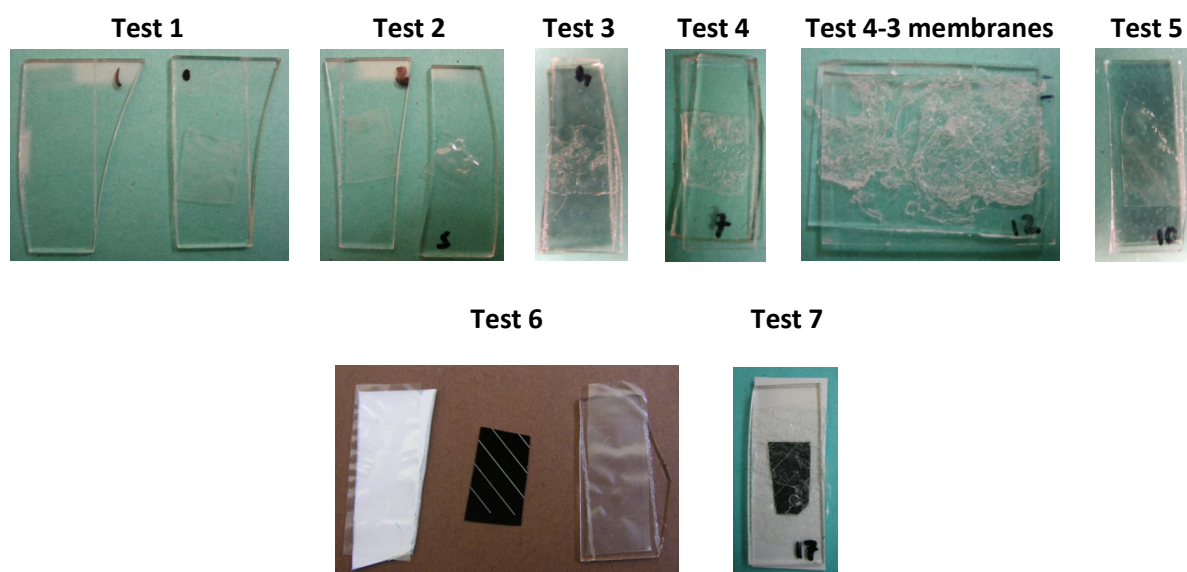


Figure Annexe 12 : Photographies des résultats des différents tests d'encapsulation avec des membranes PS.

- Membranes PSR

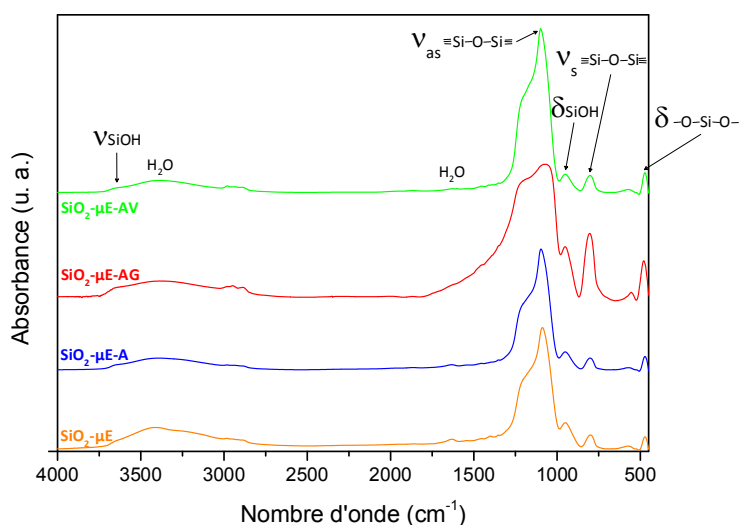
Lorsque des membranes PVA/silicates/résine dermulsène RE 802 ont été déposées sur une plaque chauffante à 150°C, elles n'ont pas fondu, mais elles ont durci et sont devenues plus cassantes. Comme les membranes PS, elles sont devenues jaunes lorsque la température était supérieure à 200°C.

Le test d'encapsulation a consisté à déposer sur une plaque chauffante une lame de verre, une membrane PSR trempée dans l'eau, un morceau de cellule solaire, une membrane trempée dans l'eau et un morceau de face arrière. L'ensemble a collé, mais les membranes se sont dégradées (Figure Annexe 13).



Figure Annexe 13 : Photographies du test d'encapsulation avec des membranes PSR.

Annexes chapitre IV

Annexe IV-1 : Spectres FTIR des poudres $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$, $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-A}$, $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AV}$ et $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E-AG}$.

Annexe IV-2 : Modes opératoires des films EXP IV-20 à EXP IV-24.

EXP IV-20 : la résine a été ajoutée à la solution de PVA dans l'eau, puis le mélange obtenu a été agité magnétiquement à température ambiante pendant 30 s et placé dans un bain à ultrasons pendant 90 min. La dispersion de silice dans l'eau soniquée a ensuite été ajoutée au mélange PVA/résine. Après 30 s d'agitation magnétique à température ambiante, les films ont été formés.

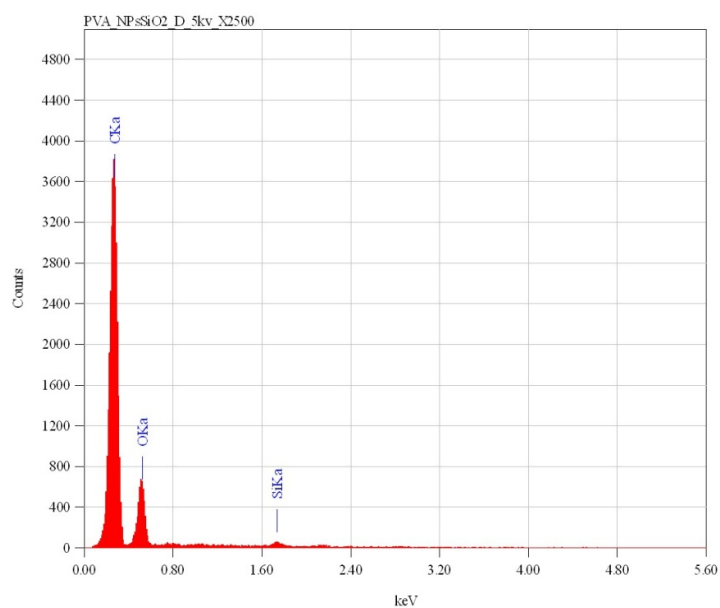
EXP IV-21 : la résine a été ajoutée à la dispersion de silice dans l'eau (pH =11), la solution a ensuite été soniquée avec le sonificateur 250 W (pourcentage maximum d'amplitude de 50%) pendant 30 min. Cette solution a ensuite été ajoutée à la solution de PVA dans l'eau. Après 30 s d'agitation magnétique à température ambiante, les films ont été formés.

EXP IV-22 : la résine a été ajoutée au mélange PVA/ $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ (méthode de préparation dans le paragraphe précédent). Après 30 s d'agitation magnétique à température ambiante suivies d'une sonication à l'aide du sonificateur de 250 W (50% d'amplitude) pendant 30 min, les films ont été formés.

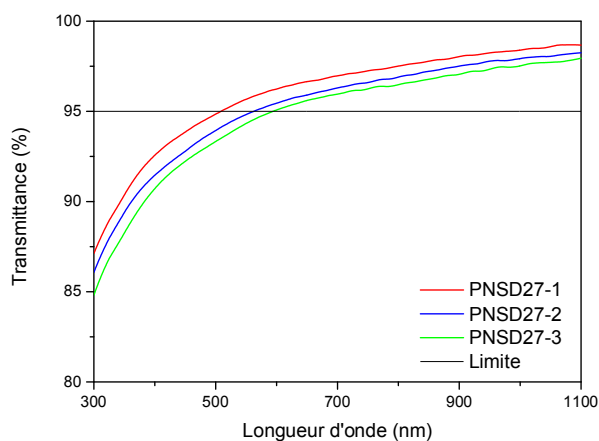
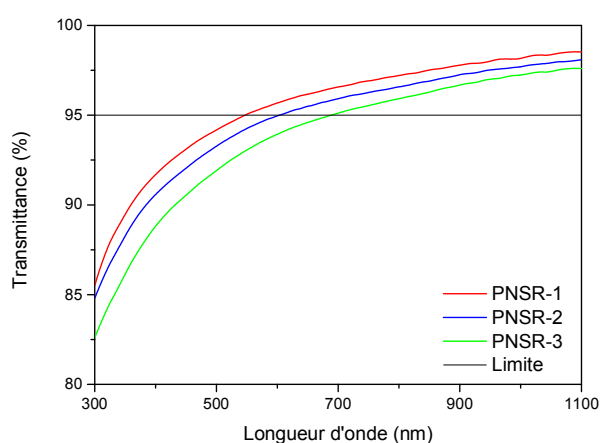
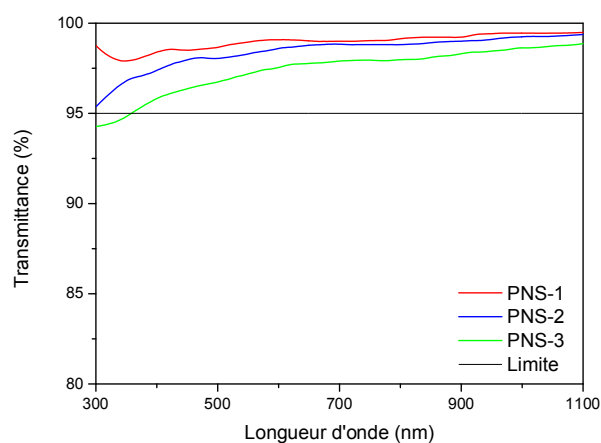
EXP IV-23 : la résine a été ajoutée à la dispersion de silice (soniquée au préalable pendant 30 min). La solution obtenue a été soniquée à l'aide du sonificateur 250 W (50% d'amplitude) pendant 30 min, puis a été ajoutée à la solution de PVA. Après 30 s d'agitation magnétique à température ambiante, les films ont été formés.

EXP IV-24 : la résine a été placée dans un bain à ultrasons pendant 30 min, puis a été ajoutée à la solution de PVA/ $\text{SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$. Après 30 s d'agitation magnétique à température ambiante, les films ont été formés.

Annexe IV-3 : Analyse EDX du film PNSD27.

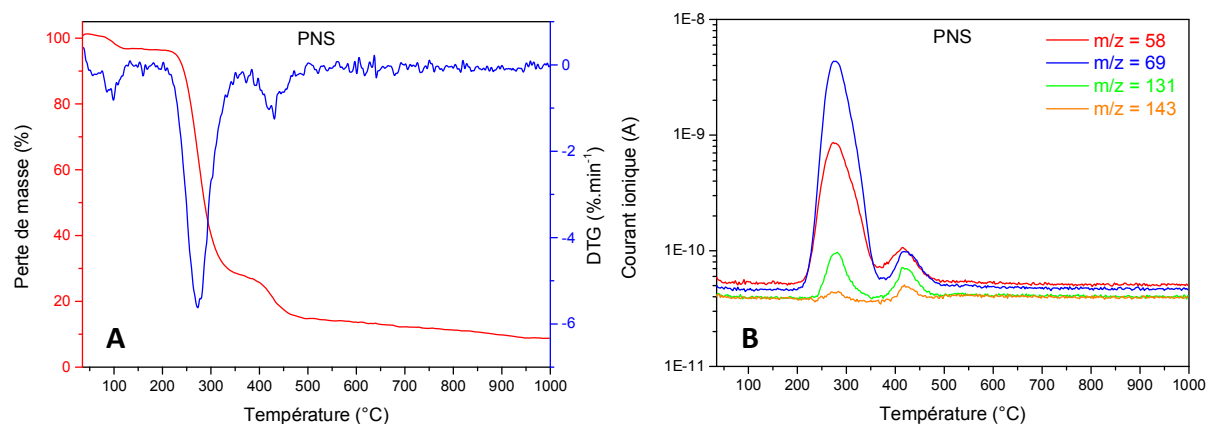


Annexe IV-4 : Spectres d'absorption UV-visible des films PNS (3 batchs : PNS-1, PNS-2 et PNS-3), PNSR (3 batchs : PNSR-1, PNSR-2 et PNSR-3) et PNSD27 (3 batchs : PNSD27-1, PNSD27-2 et PNSD27-3).



Annexe IV-5 : Propriétés thermiques de la membrane PNS.

i) Courbes ATG-DTG et (B) profils m/z en fonction de la température de quelques fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon de la membrane PNS.



ii) Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon de la membrane PNS.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 210	3	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18)
II	210 - 360	66	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18), CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (58), C ₄ OH ₅ ⁺ (69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₂ H ₁₅ ⁺ (143)
III	360 - 1000	23	CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (58), C ₄ OH ₅ ⁺ (69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₂ H ₁₅ ⁺ (143)

Annexe IV-6 : Angles de contact moyens de l'éthylène glycol et du diiodométhane avec les surfaces des films PVA, PNS, PNSR et PNSD27 (exposés ou non aux UV à 312 nm pendant 15h) déterminés à l'aide d'un goniomètre. Moyennes obtenues sur 3 batchs. *Moyennes obtenues sur 2 batchs.

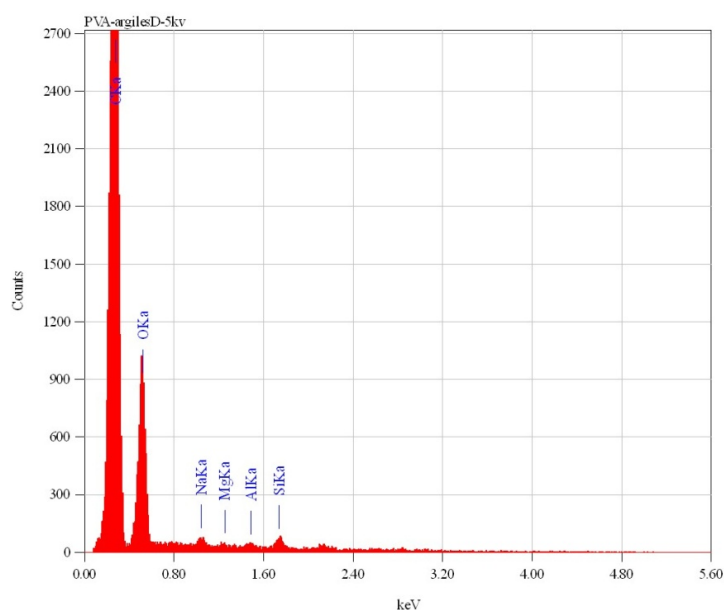
Films	Non exposés aux UV		Exposés 15h aux UV (λ = 312 nm)	
	Ethylène Glycol	Diiodométhane	Ethylène Glycol	Diiodométhane
PVA*	33,0 ± 1,2°	48,6 ± 3,3°	30,1 ± 2,0°	49,1 ± 1,5°
PNS	32,0 ± 2,8°	45,6 ± 2,0°	29,6 ± 1,6°	45,8 ± 2,2°
PNSR	29,6 ± 5,2°	44,6 ± 2,0°	13,2 ± 2,7°	44,6 ± 2,2°
PNSD27*	30,8 ± 2,9°	45,2 ± 1,7°	11,4 ± 1,4°	44,8 ± 2,0°

Annexe IV-7 : Perméabilités à la vapeur d'eau des membranes PNS (3 batchs : PNS-1, PNS-2 et PNS-3), PNSR (3 batchs : PNSR-1, PNSR-2 et PNSR-3) et PNSD27 (3 batchs : PNSD27-1, PNSD27-2 et PNSD27-3) à 38°C et 90% d'humidité relative et calculées à partir des mesures de 24h.

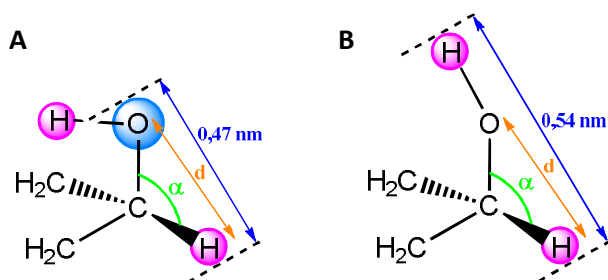
Membranes	δ (g/(j.m.Pa)) côté recto	δ (g/(j.m.Pa)) côté verso	Moyenne recto/verso
PNS-1	$4,2.10^{-6} \pm 0,8.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,9.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,8.10^{-6}$
PNS-2	$3,9.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$4,2.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$
PNS-3	$5,2.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$5,2.10^{-6} \pm 0,3.10^{-6}$	$5,2.10^{-6} \pm 0,3.10^{-6}$
Moyenne PNS	$4,1.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,2.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$
PNSR-1	$4,6.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,0.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$	$4,3.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$
PNSR-2	$4,2.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,7.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$4,4.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$
PNSR-3	$5,1.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$	$4,7.10^{-6} \pm 0,2.10^{-6}$	$4,9.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$
Moyennes PNSR	$4,6.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,5.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$4,6.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$
PNSD27-1	$4,9.10^{-6} \pm 0,8.10^{-6}$	$4,3.10^{-6} \pm 0,2.10^{-6}$	$4,6.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$
PNSD27-2	$4,9.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$3,9.10^{-6} \pm 0,3.10^{-6}$	$4,3.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$
PNSD27-3	$5,0.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$	$4,3.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,6.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$
Moyennes PNSD27	$4,9.10^{-6} \pm 0,6.10^{-6}$	$4,1.10^{-6} \pm 0,4.10^{-6}$	$4,5.10^{-6} \pm 0,7.10^{-6}$

Annexes chapitre V

Annexe V-1 : Analyse EDX du film PAD27.



Annexe V-2 : Calcul de la hauteur d'une chaîne PVA.



Longueurs de liaisons, angles et rayons de van der Waals :

- C—H = 1,07 Å
- C—O = 1,42 Å
- O—H = 0,96 Å
- α = 109°
- Rayon de van der Waals de H, R_H = 1,20 Å
- Rayon de van der Waals de O, R_O = 1,52 Å

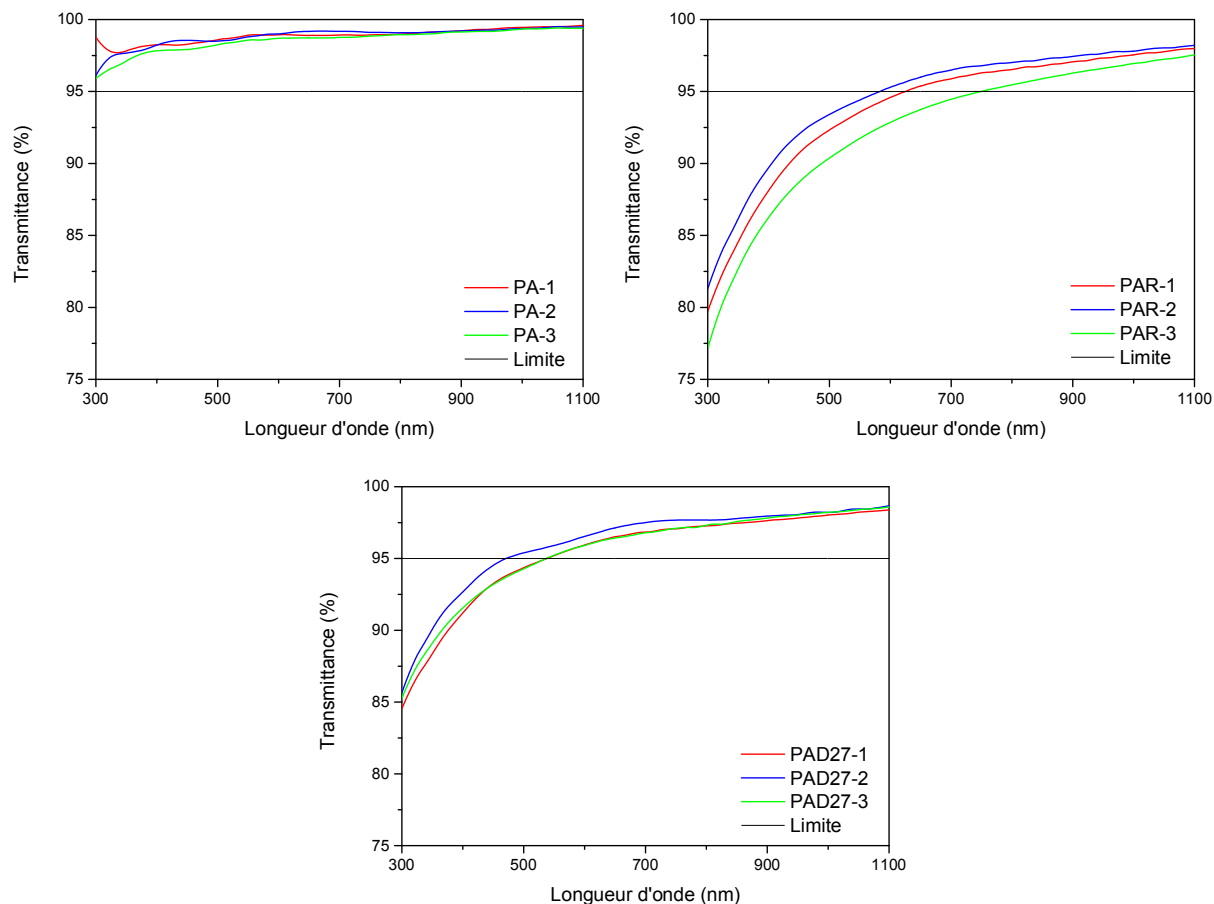
Calcul de la distance d :

$$d = \sqrt{(CH^2 + CO^2 - 2 \times CH \times CO \times \cos \alpha)} = 2,04 \text{ Å}$$

Hauteur du PVA :

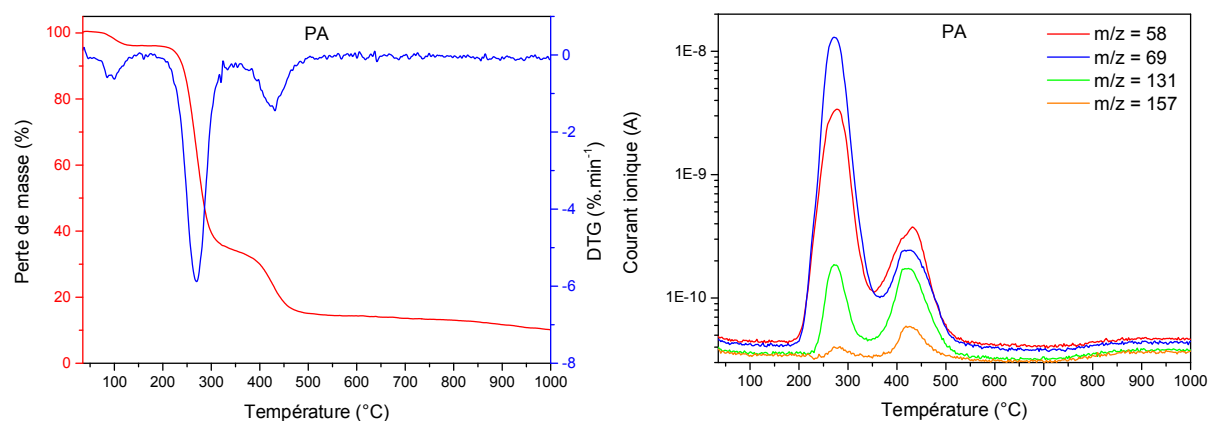
- cas A : $h = d + R_O + R_H = 4,74 \text{ Å}$
- cas B : $h = d + OH + 2 \times R_H = 5,4 \text{ Å}$

Annexe V-3 : Spectres d'absorption UV-visible des films PA (3 batchs : PA-1, PA-2 et PA-3), PAR (3 batchs : PAR-1, PAR-2 et PAR-3) et PAD27 (3 batchs : PAD27-1, PAD27-2 et PAD27-3).



Annexe V-4 : Propriétés thermiques de la membrane PA.

i) Courbes ATG-DTG et (B) profils m/z en fonction de la température de quelques fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon de la membrane PA.



ii) Etapes et fragments détectés lors de la pyrolyse sous argon de la membrane PA.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Fragments
I	35 - 210	4	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18)
II	210 - 350	62	OH ⁺ (17), H ₂ O ⁺ (18), CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (58), C ₄ OH ₅ ⁺ (69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₂ H ₁₅ ⁺ (143)
III	350 - 1000	24	CO ₂ ⁺ (22, 44), C ₃ OH ₆ ⁺ (58), C ₄ OH ₅ ⁺ (69), C ₆ O ₃ H ₁₁ ⁺ (131), C ₈ O ₂ H ₁₅ ⁺ (143)

Annexe V-5 : Angles de contact moyens de l'éthylène glycol et du diiodométhane avec les surfaces des films PVA, PA, PAR et PAD27 (exposés ou non aux UV à 312 nm pendant 15h) déterminés à l'aide d'un goniomètre. Moyennes obtenues sur 3 batchs. *Moyennes obtenues sur 2 batchs.

Films	Non exposés aux UV		Exposés 15h aux UV (λ = 312 nm)	
	Ethylène Glycol	Diiodométhane	Ethylène Glycol	Diiodométhane
PVA*	33,0 ± 1,2°	48,6 ± 3,3°	30,1 ± 2,0°	49,1 ± 1,5°
PA	33,0 ± 2,1°	47,2 ± 1,8°	29,3 ± 1,9°	47,0 ± 1,8°
PAR	48,4 ± 3,7°	39,4 ± 1,8°	19,9 ± 2,7°	42,8 ± 1,1°
PAD27*	48,0 ± 2,7°	41,1 ± 2,9°	23,7 ± 3,2°	44,7 ± 1,6°

Annexe V-6 : Perméabilités à la vapeur d'eau des membranes PA (3 batchs : PA-1, PA-2 et PA-3), PAR (3 batchs : PAR-1, PAR-2 et PAR-3) et PAD27 (3 batchs : PAD27-1, PAD27-2 et PAD27-3) à 38°C et 90% d'humidité relative et calculées à partir des mesures de 24h.

Membranes	δ (g/(j.m.Pa)) côté recto	δ (g/(j.m.Pa)) côté verso	Moyenne recto/verso
PA-1	3,3.10 ⁻⁶ ± 0,8.10 ⁻⁶	3,1.10 ⁻⁶ ± 0,4.10 ⁻⁶	3,2.10⁻⁶ ± 0,6.10⁻⁶
PA-2	3,1.10 ⁻⁶ ± 0,5.10 ⁻⁶	3,2.10 ⁻⁶ ± 0,4.10 ⁻⁶	3,1.10⁻⁶ ± 0,4.10⁻⁶
PA-3	3,8.10 ⁻⁶ ± 0,1.10 ⁻⁶	3,7.10 ⁻⁶ ± 0,4.10 ⁻⁶	3,7.10⁻⁶ ± 0,3.10⁻⁶
Moyenne PA	3,3.10⁻⁶ ± 0,6.10⁻⁶	3,3.10⁻⁶ ± 0,4.10⁻⁶	3,3.10⁻⁶ ± 0,5.10⁻⁶
PAR-1	4,9.10 ⁻⁶ ± 0,6.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻⁶ ± 0,8.10 ⁻⁶	4,7.10⁻⁶ ± 0,7.10⁻⁶
PAR-2	5,3.10 ⁻⁶ ± 0,8.10 ⁻⁶	4,9.10 ⁻⁶ ± 0,3.10 ⁻⁶	5,1.10⁻⁶ ± 0,6.10⁻⁶
PAR-3	4,4.10 ⁻⁶ ± 0,3.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻⁶ ± 0,7.10 ⁻⁶	4,5.10⁻⁶ ± 0,5.10⁻⁶
Moyennes PAR	4,9.10⁻⁶ ± 0,7.10⁻⁶	4,7.10⁻⁶ ± 0,6.10⁻⁶	4,8.10⁻⁶ ± 0,7.10⁻⁶
PAD27-1	3,9.10 ⁻⁶ ± 1,2.10 ⁻⁶	4,1.10 ⁻⁶ ± 0,7.10 ⁻⁶	4,0.10⁻⁶ ± 0,9.10⁻⁶
PAD27-2	4,1.10 ⁻⁶ ± 0,3.10 ⁻⁶	4,4.10 ⁻⁶ ± 0,6.10 ⁻⁶	4,2.10⁻⁶ ± 0,5.10⁻⁶
PAD27-3	4,5.10 ⁻⁶ ± 0,4.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁶ ± 0,8.10 ⁻⁶	4,2.10⁻⁶ ± 0,7.10⁻⁶
Moyennes PAD27	4,2.10⁻⁶ ± 0,7.10⁻⁶	4,1.10⁻⁶ ± 0,7.10⁻⁶	4,1.10⁻⁶ ± 0,7.10⁻⁶

Annexe V-7 : Perméabilités à l'oxygène des membranes PA (2 batchs : PA-1 et PA-2) et PAD27 (2 batchs : PAD27-1 et PAD27-2) à 23°C et 0% d'humidité relative.

Films	Taux de transmission à l'oxygène ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
PA-1	0,82
PA-2	0,49
Moyenne PA	0,65
PAD27-1	1,38
PAD27-2	0,57
Moyenne PAD27	0,97

C. ABREVIATIONS

AFM :	microscopie à force atomique en champ proche
ATG/SM :	analyse thermogravimétrique/spectrométrie de masse
DSC :	calorimétrie différentielle à balayage
DRX :	diffraction des rayons X
EAA :	éthylène-acide acrylique
EBA :	éthylène-butylacrylate
EDX :	microanalyse-X à dispersion en énergie
EEA :	éthylène-éthylacrylate
EMA :	éthylène-méthylacrylate
EVA :	éthylène-acétate de vinyle
EVOH :	éthylène-alcool vinylique
FTIR :	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GPTMS :	γ -glycidyloxypropyltriméthoxysilane
HALS :	hinder amine light stabilizer, stabilisateur
HR :	humidité relative
MEB :	microscopie électronique à balayage basse résolution (BR), haute résolution (HR)
MET :	microscopie électronique en transmission
NMP :	N-méthyl-2-pyrrolidone
PA :	polyamide
PAN :	polyacrylonitrile
PDMS :	polydiméthylsiloxane
PEBD :	polyéthylène basse densité
PEHD :	polyéthylène haute densité
PET :	polytéréphtalate d'éthylène
PP :	polypropylène
PS :	polystyrène
PVA :	alcool polyvinylique
PVAc :	polyacétate de vinyle
PVB :	polyvinyle de butyral
PVC :	chlorure de polyvinyle
PVDC :	chlorure de polyvinylidène
PVF :	fluorure polyvinyle
PVDF :	fluorure polyvinylidène
RMN :	résonance magnétique nucléaire
SSA :	acide sulfosuccinique
TEOS :	tétraéthylorthosilicate
TPO :	polyoléfine thermoplastique
TPU :	polyuréthane thermoplastique

UVA :	absorbant UV
VTES :	vinyltriéthoxysilane
XPS :	spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Matériaux hybrides organique-inorganique à base de résine et de particules d'oxydes : application dans les panneaux photovoltaïques

Résumé : Dans le contexte énergétique actuel, la conception de panneaux photovoltaïques efficaces représente une des solutions pour pallier à la pénurie prochaine des énergies fossiles. Cependant, les phénomènes de dégradation de l'encapsulant, un des matériaux passifs du panneau, sont une des origines de la baisse de rendement des modules. L'objectif de ce travail de thèse a été de concevoir, caractériser et évaluer les différentes propriétés de nouveaux encapsulants hybrides organique-inorganique contenant des ressources renouvelables. Ainsi, trois matériaux ont été élaborés à partir d'alcool polyvinylique (PVA), de résines terpéniques et de charges minérales (silice ou argile (Bentonite)). Un premier matériau comprenant PVA, résine et silicates, dans lequel composantes organique et inorganique sont liées par des liaisons covalentes fortes (hybride de classe II), a conduit à des stabilités thermiques et photochimiques, et des propriétés optiques et barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène, similaires à celles des encapsulants actuels. L'introduction de nanoparticules de silice dans un mélange PVA/résine via des liaisons faibles a ensuite fourni un matériau hybride de classe I aux propriétés barrières à la vapeur d'eau satisfaisantes mais avec des transparences optiques insuffisantes pour une utilisation comme encapsulant, du fait de l'aggrégation des nanoparticules. Enfin, malgré une transparence optique devant être encore optimisée, un matériau hybride de classe I constitué de PVA, de résine et de Bentonite a conduit à de bonnes propriétés thermiques, photochimiques, barrières à la vapeur d'eau et surtout d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène, ce qui ouvre de nouvelles perspectives (emballage alimentaire...).

Mots clés : encapsulation de panneaux photovoltaïques, hybride organique-inorganique, alcool polyvinylique, résine terpénique, nanoparticule de silice, argile, membrane.

Resin and oxide particles-based hybrid organic-inorganic materials and their application in photovoltaic panels

Abstract: In the current energetic context, the design of efficient solar photovoltaic panels represents one of the solutions to overcome the coming fossil fuels shortage. However, degradation phenomena of the encapsulant, one of the passive materials of the panel, have been evidenced as one of the reasons of the performance decrease. The aim of this PhD research work was to design, characterize and assess the different properties of more environment-friendly new hybrid organic-inorganic encapsulants. In this way, three materials have been developed using polyvinyl alcohol (PVA), terpenic resins and mineral fillers (silica or clay (Bentonite)). A first material including PVA, resin and silicates, in which both organic and inorganic networks are linked through strong covalent bonds (class II hybrid material), led to thermal and photochemical stabilities, and water vapor and oxygen barriers properties similar to those of commercial encapsulants. Dispersion of silica nanoparticles into PVA/terpenic resin mixture through weak bond then provided a class I hybrid material showing rather good water vapor barrier properties but optical transmittance too low to be used as an encapsulant, due to the aggregation of the nanoparticles. Finally, despite an optical transparency that should be optimized, a class I hybrid material made of PVA, resin and Bentonite showed promising behavior with good thermal, photochemical and water barrier properties and remarkable oxygen barrier properties, which opens up new prospects in the field of food packaging.

Keywords: photovoltaic panels encapsulation, organic-inorganic hybrid, polyvinyl alcohol, terpenic resin, silica nanoparticle, clay, membrane.